Série A, N° 2200
N° d'ordre :
3071

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHARLES PEYROU
Ingénieur des Manufactures de l'État

1re THÈSE. — LUMINESCENCE DES SULFURES DE ZINC-CADMIUM, TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES SANS ÉMISSION DE LUMIÈRE, CHOCS MULTIPLES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 juin 1947 devant la Commission d'examen.

MM. J. CABANNES..... *Président.*
L. DE BROGLIE..... } *Examinateurs.*
M. CURIE ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **PEYROU.**
Prénom : **Charles.**

Date de la soutenance : 14 juin 1947.
Numéro d'ordre : 3071. *Série A*, n° 2200.

PEYROU (Charles). — Luminescence des sulfures de zinc-cadmium, transitions électroniques sans émission de lumière, chocs multiples. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 45 p., 15 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1947. Série A, 2200. N° 3071.

PEYROU (Charles). — Luminescence des sulfures de zinc-cadmium, transitions électroniques sans émission de lumière, chocs multiples. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 45 p., 15 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1947. Serie A. 2200. N° 3071.

PEYROU (Charles). — Luminescence des sulfures de zinc-cadmium, transitions électroniques sans émission de lumière, chocs multiples. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 45 p., 15 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1947. Série A, 2200. N° 3071.

PEYROU (Charles). — Luminescence des sulfures de zinc-cadmium, transitions électroniques sans émission de lumière, chocs multiples. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 45 p., 15 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1947. Série A, 2200. N° 3071.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550019_0043

Série A, N° 2200
N° d'ordre :
3071

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHARLES PEYROU
Ingénieur des Manufactures de l'État

1re THÈSE. — LUMINESCENCE DES SULFURES DE ZINC-CADMIUM, TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES SANS ÉMISSION DE LUMIÈRE, CHOCS MULTIPLES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 14 juin 1947 devant la Commission d'examen.

MM. J. CABANNES..... *Président.*
L. DE BROGLIE..... } *Examinateurs.*
M. CURIE ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	†	Botanique.
G. JULIA	†	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	†	Minéralogie.
A. DENJOY	†	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD	†	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	†	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	†	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	†	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	†	Géologie.
P. PASCAL.....	†	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	†	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	†	Chimie organique.
H. BÉGHIN	†	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	†	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	†	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	†	Théories physiques.
JOB.....	†	Chimie générale.
PRENANT	†	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	†	Mécanique appliquée.
COMBES.....	†	Physiologie végétale.
GARNIER.....	†	Géométrie supérieure.
PÉRES	†	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	†	Chimie minérale.
LAUGIER.....	†	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	†	Technique Aéronautique
M. CURIE.....	†	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	†	Hautes températures.
CHAZY	†	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	†	Chimie appliquée.
CROZE	†	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	†	Théories chimiques.
LANQUINE.....	†	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	†	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	†	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	†	Mathématiques générales.
CHATTON.....	†	Biologie maritime.
AUBEL.....	†	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	†	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	†	Botanique.
CABANNES.....	†	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	†	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	†	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	†	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	†	Zoologie.
MANGENOT.....	†	Biologie végétale.
P. AUGER.....	†	Physique quantique et relativité.
MONNIER.....		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	†	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	†	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	†	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
A CHRÉTIEN		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	†	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	†	Génétique.
WURMSER	†	Biologie physico-chimique.
KASTLER.....		Physique.
BAUER	†	Chimie-Physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P. C. B.).
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Zoologie.
SOLEILLET		Physique.
FORTER		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	†	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie biologique.
LAPORTE		Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A Henri PIATIER

LUMINESCENCE DES SULFURES DE ZINC-CADMIUM, TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES SANS ÉMISSION DE LUMIÈRE, CHOCS MULTIPLES

Par Ch. PEYROU

Ingénieur des Manufactures de l'Etat

SOMMAIRE. — Première partie. — Parmi tous les corps solides luminescents connus, la place des sulfures et principalement des sulfures de zinc et de zinc-cadmium est particulièrement importante, spécialement au point de vue de nos connaissances sur le mécanisme physique de l'émission luminescente et la structure des corps solides. Il est possible, en effet, de les préparer dans de bonnes conditions, tant au point de vue de la pureté que de leur état cristallin, et leurs propriétés principales dépendent de facteurs relativement bien connus. L'influence du mode de préparation, quoique grande, n'est pas telle qu'elle rende toute systématique impossible. Pour toutes ces raisons, ils ont donné lieu à de nombreuses études, et on connaît sur eux un grand nombre de faits expérimentaux bien établis.

Une particularité importante de la plupart des solides anorganiques luminescents est que leur rendement quantique, quoique très bon, est rarement égal à 1. Il faut donc admettre l'existence de pertes dans lesquelles toute l'énergie d'excitation d'un électron se transforme en chaleur. Or, la plupart des modèles imaginés pour rendre compte des phénomènes de la luminescence ne peuvent expliquer ces phénomènes. Il faut en effet imaginer un mécanisme qui fasse perdre en un seul acte à un électron une énergie de plusieurs volts. Plusieurs théories ont été imaginées pour expliquer ces faits sans qu'aucune paraisse entièrement satisfaisante.

En particulier, une explication plausible des transitions sans émission a été avancée par Möglich et Rompe, sous la forme d'une théorie des chocs multiples de l'électron avec le réseau cristallin. La probabilité d'une telle transition dépendra alors de la température suivant une loi déterminée, de la forme $(T)^{a}$.

Deuxième partie. — Les expériences que nous avons faites sur la variation de l'intensité de la luminescence de nombreux sulfures de zinc-cadmium en fonction de la température sont décrites ensuite. Les transitions sans émission sont étudiées par la variation de la luminescence entre

$+20^{\circ}$ et -180° sous excitation monochromatique constante. Les substances d'étude étaient quatre sulfures des zinc-cadmium à 0 o/o, 30 o/o, 50 o/o et 70 o/o de cadmium sans activateur étranger. Il y avait trois séries de ces quatre sulfures, chaque série correspondant à un mode de préparation déterminé. On a utilisé six longueurs d'onde d'excitation.

On montre que, une haute température de calcination du sulfure au moment de sa préparation, une forte teneur en cadmium et une courte longueur d'onde d'excitation augmentent la probabilité des transitions sans émission. Tous ces effets sont en accord qualitatif avec la théorie des chocs multiples. On étudie ensuite l'effet Riehl (effet de variation du rendement quantique quand l'intensité d'excitation varie), particulièrement aux très faibles intensités où il devient très important. On montre qu'on peut très bien interpréter cet effet en admettant que les transitions sans émission ont un caractère « monomoléculaire ». On constate expérimentalement que l'effet Riehl disparaît aux basses températures quand il n'y a plus de transition sans émission.

Troisième partie. — Dans la troisième partie, on fait un calcul théorique plus complet de l'effet Riehl, en tenant compte du coefficient d'absorption de la lumière d'excitation. On peut alors calculer la probabilité de transition sans émission et vérifier que celle-ci varie avec la température en suivant à peu près une loi en $(T)^{\alpha}$ avec $9 < \alpha < 13$, alors que l'exposant théorique $\frac{\Delta E}{h\nu}$ devrait être plus grand que 50. On conclut que le caractère trop schématique de la théorie (cas du cristal idéal) peut être rendu en partie responsable des désaccords avec l'expérience.

PREMIÈRE PARTIE

A. — PROPRIÉTÉS PRINCIPALES DES SULFURES DE ZINC-CADMIUM LUMINESCENTS

Dans cette partie, il ne s'agit pas d'exposer tous les faits expérimentaux, mais seulement ceux dont la connaissance est nécessaire pour cet exposé et auxquels on se référera constamment. En particulier, nous ne parlerons pas du sulfure de zinc activé au manganèse, dont les propriétés luminescentes diffèrent notablement de celles des autres sulfures.

Le zinc et le cadmium peuvent former avec le soufre des cristaux mixtes de sulfure de zinc-cadmium répondant à la formule ZnCdS. La teneur en cadmium peut prendre toutes les valeurs de 0 à 100 o/o. Ces cristaux sont connus sous deux formes cristallines : Sphalerite et Wurtzite. La présence de cadmium favorise la cristallisation en

Wurtzite aux basses températures, alors que pour le ZnS cette forme n'apparaît qu'au-dessus de 1 000°.

De tels sulfures, préparés par voie humide ne sont nullement luminescents, ils ne le deviennent qu'après une calcination prolongée au-dessus de 800°. En général, on ajoute au sulfure un fondant (halogénure alcalin) qu'on fait disparaître ensuite au lavage. Mais ce fondant n'est pas indispensable. On ajoute aussi un activateur sous la forme de traces de cuivre ou d'argent. Le spectre de la luminescence dépend essentiellement de cet activateur, qui agit à des concentrations extrêmement faibles. On voit apparaître le spectre caractéristique d'un activateur pour des concentrations inférieures à 10^{-5} et il y a une concentration optimum aux environs de 10^{-4}, un excès d'impureté activatrice nuisant au rendement de la luminescence. On admet que l'activateur ne prend pas la place du zinc ou du cadmium, mais vient occuper des espaces interstitiels dans le réseau cristallin, ou bien encore qu'il sert de base à la formation d'un ion complexe photosensible.

On a préparé des sulfures de zinc-cadmium sans activateur qui présentent une très belle luminescence. Celle-ci présentant exactement les mêmes propriétés générales que celle provoquée par le cuivre ou l'argent, on suppose qu'elle résulte de la présence d'un léger excès d'atomes métalliques (zinc ou cadmium) n'appartenant pas au réseau cristallin et qui jouent un rôle d'activateur analogue à celui du cuivre ou de l'argent. La bande d'émission de ces sulfures, à activation propre, est unique, par contre un sulfure avec activateur étranger montrera presque toujours, en plus, l'émission du sulfure sans activateur. Par exemple, en forçant un peu la concentration en cuivre, on peut préparer du sulfure de zinc ne présentant que l'émission verte du cuivre, mais si on abaisse la température, on voit généralement réapparaître l'émission bleue du sulfure de zinc pur.

Absorption et émission. — Les sulfures de zinc-cadmium présentent une bande d'absorption très large, s'étendant très loin dans le domaine de l'ultraviolet. L'absorption est à peu près la même pour toutes les longueurs d'ondes de cette bande. Celle-ci a, du côté des grandes longueurs d'ondes, une limite très nette, après laquelle l'absorption est beaucoup plus faible et diminue jusqu'à devenir nulle, constituant une espèce de queue d'absorption (absorption tail). Dans la bande principale, le coefficient d'absorption est très grand, de l'ordre de 10^4 mm^{-1}. C'est l'absorption du réseau cristallin lui-même. Par contre, on admet que l'absorption résiduelle de plus grande longueur d'onde est due à la présence de défauts dans le cristal. Il est certain qu'elle est renforcée par la présence d'activateur, mais comme c'est un phénomène commun à la plupart des cristaux, on admet que cette absorption résulte également de défauts autres

que la présence d'atomes étrangers. Le coefficient d'absorption correspondant est, en moyenne, 1 000 fois plus faible que dans la bande principale.

Quand la teneur en cadmium augmente, la limite d'absorption principale se déplace régulièrement vers les grandes longueurs d'ondes passant de 3 350 Å pour le ZnS pur à 5 165 Å pour le CdS. Il s'agit là d'un déplacement véritable d'une bande unique et non d'un mécanisme de concurrence entre deux bandes d'absorption distinctes (1). A basse température, cette limite de l'absorption principale se déplace vers les courtes longueurs d'onde d'environ 50 Å.

La figure (1) montre schématiquement la bande d'absorption et les bandes d'émission du sulfure de zinc pur.

Dans un sulfure déterminé, chaque activateur possède une bande d'émission caractéristique. La répartition spectrale de l'intensité dans chaque bande affecte en gros la forme d'une courbe de Gauss et, à part un rétrécissement des bandes, les basses températures ne font apparaître aucune structure. Les bandes d'émission se déplacent régulièrement vers les grandes longueurs d'onde quand on augmente la teneur en cadmium (2). Elles suivent ainsi fidèlement le déplacement de l'absorption. La bande de l'argent par exemple se déplace du bleu violet pour le ZnS pur, jusqu'au rouge sombre pour CdS.

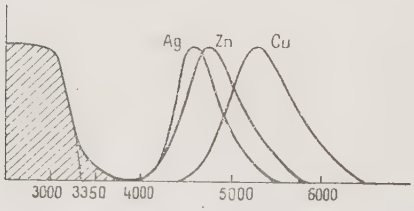


Fig. 1.

On peut distinguer deux types d'émission, la luminescence brève et la phosphorescence. Le spectre de ces deux émissions est rigoureusement le même et elles ne se différencient que par leur comportement quand on arrête l'excitation. La luminescence brève décroît très rapidement et cette décroissance semble à peu près indépendante de la température. La phosphorescence, au contraire, décroît beaucoup plus lentement et ce d'autant plus que la température est plus basse. On peut ainsi, aux très basses températures, geler la phosphorescence, c'est-à-dire emmagasiner dans le phosphore une certaine énergie lumineuse qui ne sera émise qu'après réchauffement. Mais cette énergie lumineuse (lichtsumme) ne peut dépasser une valeur de saturation, quelle que soit l'intensité d'excitation.

On a pu montrer (en se plaçant dans de bonnes conditions) que la

(1) Kröger. *Physika*, **7** (1940), 1.
(2) Guntz. *Ann. Chim.*, **6** (1926), 5.

loi de décroissance de l'intensité de la luminescence brève était une loi de la forme $\frac{1}{(a+bt)^2}$, t temps après arrêt de l'excitation. Ceci exclut tout mécanisme d'émission par des centres indépendants les uns des autres ; il faut au contraire admettre un processus dans lequel chaque électron excité a la possibilité de se recombiner avec plusieurs centres. On dit, par analogie avec les réactions chimiques, que la luminescence brève a un caractère « bimoléculaire ». On peut le confirmer de manière très simple, en excitant le « phosphore » par des éclairs très brefs et en mesurant l'intensité de l'émission pendant un temps suffisamment court pour qu'un équilibre n'ait pu s'établir, on constate alors que l'intensité ainsi mesurée augmente comme le carré de l'intensité d'excitation, c'est-à-dire comme le carré du nombre des électrons excités par l'éclair bref (1).

Le fait que le spectre de la phosphorescence est le même que celui de la luminescence brève et que la décroissance de la phosphorescence ne suit plus exactement une loi hyperbolique du 2e degré (2), permet de penser que le processus de l'émission lumineuse est le même dans les deux cas, mais qu'un phénomène supplémentaire intervient dans la phosphorescence pour retarder l'émission.

On peut exciter la luminescence par toutes les radiations qui sont absorbées dans le cristal. Cependant l'excitation dans l'absorption principale excite à peu près uniquement la luminescence brève, au contraire l'excitation de plus grande longueur d'onde favorise la phosphorescence.

Rendement quantique et transfert d'excitation. — On peut définir le rendement quantique d'un corps luminescent par le rapport du nombre de photons de luminescence émis, au nombre de photons de lumière d'excitation absorbés. Le rendement est généralement bon et peut dépasser largement 50 o/o même pour l'excitation dans la bande d'absorption principale. Or, dans ce cas-là, les photons seront absorbés à n'importe quel endroit du réseau cristallin, mais la réémission ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire d'un atome activateur, qui peut être éloigné du lieu de l'absorption d'une distance correspondant à plusieurs dizaines de mailles élémentaires du cristal. Le fait apparaît encore plus frappant dans l'excitation par particules α. Riehl (3) a pu montrer qu'une fraction très importante de l'énergie de la particule était transformée en énergie lumineuse. Or, la particule perd son énergie tout le long de sa trajectoire en des points absolument quel-

(1) Antonow Romanowsky. *C. R. Acad. Scienc. U. R. S. S., Dokladys,* **11** (1897), 6.

(2) Voir en particulier J. Saddy. *Thèse Paris* (1946).

(3) Riehl. *Ann. Physik,* **17** (1933), 581.

conques du cristal. Il faut donc admettre que l'excitation peut se transporter sans perte, sur des distances considérables pour provoquer l'émission de la luminescence. Ce phénomène de transfert d'excitation, appelé aussi « Migration de l'énergie » (Energie Wanderung) est une des propriétés les plus intéressantes des sulfures (1). Il se retrouve dans un grand nombre de phénomènes de luminescence (fluorescence de résonnance de certains polymères et biophysiques (mutations de gêne par les rayons X)).

B. — MÉCANISME DE LA LUMINESCENCE DES SULFURES DE ZINC-CADMIUM

Le modèle le plus couramment employé (Jean et Francis Perrin, Maurice Curie (2)), admet l'existence dans le cristal, d'une bande d'énergie permise, mais dans laquelle, à l'état normal, ne se trouve aucun électron. Les niveaux de l'activateur sont eux-mêmes plus ou moins élargis. L'absorption d'un photon élève un électron depuis un terme de l'activateur jusqu'à la bande inoccupée (fig. 2), où il perd un peu de son énergie avant de se recombiner avec le trou inférieur en émettant la luminescence brève. Dans la bande supérieure, l'électron a une certaine autonomie. La phosphorescence s'explique par l'existence de niveaux métastables dus aux défauts du cristal et appelés pour cette raison termes d'hétérogénéité, situés un peu en dessous de la bande C, dans lesquels l'électron peut être, en quelque sorte, pris au piège (électron traps) et n'être libéré que par l'agitation thermique.

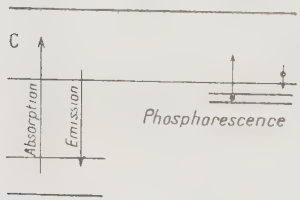


Fig. 2.

Ce modèle explique assez bien la plupart des propriétés des sulfures de zinc-cadmium. Position du spectre dépendant à la fois de l'activateur et du réseau fondamental, identité spectrale de la luminescence brève et de la phosphorescence, etc... Mais il faut y ajouter un mécanisme spécial pour rendre compte du transfert d'excitation, puisqu'on admet ici que l'absorption se fait depuis un activateur, ce qui n'est à peu près sûrement pas le cas, dans le domaine ultra-violet, de l'absorption fondamentale.

(1) M. Curie. *Cahiers de Physique*, Paris (mai 1944).
(2) Voir par exemple M. Curie. *Fluorescence et phosphorescence*. Hermann, Paris.

Modèle Riehl-Schoen (1). — Ces auteurs ont surtout cherché à développer un modèle dans lequel le transport d'excitation apparaît de manière naturelle, sans avoir recours à un mécanisme auxiliaire. Pour exposer ce modèle, il faut préciser la notion de bandes électroniques dans un cristal, notion utilisée d'ailleurs dans le modèle classique et qui est une extension des idées modernes de la théorie électronique des métaux et des semi-conducteurs,

Cristal idéal. — Soit un cristal composé de n atomes. L'interaction de ces atomes va décomposer chaque niveau d'énergie (terme), en termes d'énergie très voisins formant pratiquement une bande continue. Les énergies permises aux électrons d'un cristal se présentent donc sous la forme de bandes, séparées par des intervalles d'énergie interdite. On représente ceci par un schéma relatif à un cristal à une dimension formé d'atomes semblables (fig. 3). On porte en abscisse la position des atomes et en ordonnée les énergies. Chaque atome est représenté par un puits de potentiel. La largeur des bandes dépend directement de l'énergie d'échange des électrons. Pour les termes profonds, les électrons restent pratiquement localisés dans un atome et la largeur des bandes est très faible. Pour les termes supérieurs au contraire, l'interaction d'échange augmente, ainsi que la largeur des bandes, qui peut atteindre jusqu'à 10 volts. Un électron d'une bande telle que la bande B ne peut plus être considéré comme appartenant à un atome particulier du cristal. S'il y a $2n$ électrons dans B et aucun dans C, le cristal ne peut pas être conducteur. En effet, chaque terme de B est occupé par deux électrons de spin opposé et, sous l'action d'un champ extérieur, aucun de ces électrons ne peut prendre d'accélération, puisque chaque niveau énergétique est complètement occupé. Le cristal est isolant. Au contraire, si la bande B était incomplètement occupée le cristal serait conducteur.

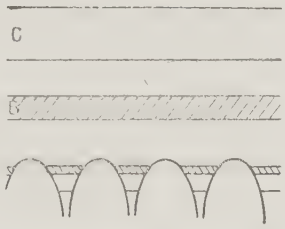


Fig. 3.

Si les liaisons du cristal ont un caractère hétéropolaire très marqué, les bandes sont très étroites, et les électrons sont pratiquement localisés dans les ions dont est formé le cristal. C'est en particulier le cas du chlorure de sodium. Mais, si ce caractère hétéropolaire est moins net, alors la densité électronique n'est nulle en aucun point du cristal, les électrons sont comme étalés sur tout le cristal et les bandes

(1) Schön. *Phys. Zeit.*, **39** (1938), 940.

sont larges de plusieurs volts. Le sulfure de zinc peut être rangé dans cette catégorie. La mécanique ondulatoire montre qu'un électron dont l'énergie est une énergie permise, peut se mouvoir librement dans le potentiel périodique des ions du cristal.

A chaque électron est affecté *un vecteur dit « vecteur de propagation » ou « vecteur nombre d'ondes »*. Il s'introduit quand on écrit la fonction d'onde d'un électron libre sous la forme :

$$e^{i(kr)}.$$

r vecteur x, y, z,
k vecteur de propagation,
il est donc proportionnel à la quantité de mouvement de l'électron.

Pour un électron du cristal, ce vecteur peut être réduit de façon que ses composantes soient dans chaque bande comprises entre $-\frac{\pi}{a}$ et $+\frac{\pi}{a}$ où a est la période élémentaire du cristal supposé cubique. A chaque valeur en grandeur du vecteur réduit correspond, dans une bande, une valeur et une seule de l'énergie. Pour une des extrémités de la bande, les composantes du vecteur réduit de propagation sont o, o, o et pour l'autre $\pm\frac{\pi}{a}$, $\pm\frac{\pi}{a}$, $\pm\frac{\pi}{a}$. On peut classer les cristaux en deux catégories. Dans la première, le vecteur réduit aura toujours les mêmes composantes pour le bas de chaque bande ; pour la deuxième catégorie au contraire, les composantes varieront de o $\pm\frac{\pi}{a}$ du bas au haut d'une bande, et dans la suivante de $\pm\frac{\pi}{a}$ à o et ainsi de suite.

Il existe une règle de sélection stricte : Dans toutes les transitions optiques, le vecteur réduit de propagation doit se conserver en grandeur et en direction.

L'absorption d'un photon élève un électron de la bande B dans la bande C. Si le cristal appartient à la première catégorie, la transition pourra avoir lieu du bas de la bande B au bas de la bande C, la bande d'absorption aura pour largeur la différence de largeur entre B et C.

Comme les sulfures de zinc-cadmium ont une bande d'absorption très étendue, on admet qu'ils appartiennent plutôt à la deuxième catégorie et que la limite de l'absorption principale représente la transition depuis le haut de la bande B jusqu'au bas de la bande C.

Dans la bande C, les électrons peuvent se mouvoir librement et comme leur concentration reste faible, ils ne seront pas empêchés par le principe de Pauli de prendre une accélération sous l'action d'un champ électrique extérieur, il apparaît donc une conductivité électrique : photoconductivité.

Aussitôt après son excitation, l'électron peut retomber en réémettant le quantum absorbé, sinon l'interaction avec les autres électrons lui fera perdre très rapidement de l'énergie et il diffusera rapidement

vers le bas de C. Le temps nécessaire à cette diffusion peut être prévu théoriquement, il est beaucoup plus court que la vie moyenne d'un électron dans un état excité avant une transition optique. De même, le trou diffusera vers le haut de la bande B. La règle de sélection interdira ensuite toute transition optique, car, même s'il y avait correspondance en grandeur des vecteurs réduits, la conservation en direction ne pourrait jamais être assurée.

Dans un tel cristal idéal, la luminescence n'est donc pas explicable et elle n'apparaîtra qu'en présence d'activateur, le rôle de ce dernier étant de supprimer la règle de sélection qui n'a de sens que pour les transitions de bande à bande.

Cristal luminescent. — On admet que la présence d'activateur se traduit par l'existence de niveaux isolés (a) situés légèrement au-dessus de B et répartis statistiquement autour d'une énergie moyenne. Si on veut interpréter le caractère bimoléculaire de l'émission lumineuse, il faut supposer que ces termes sont normalement occupés en l'absence d'excitation.

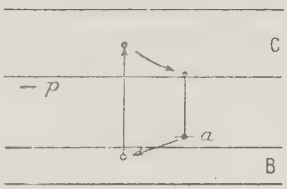


Fig. 4.

L'excitation dans l'absorption principale élève un électron de B dans C. Riehl et Schoen admettent que l'électron d'un terme a peut venir combler le trou par une transition (a — B). L'électron retombera alors du bas de C sur le terme activateur libre en émettant un quantum de luminescence. La non-localisation et la liberté des électrons dans les bandes suffit à expliquer le transport d'excitation aussi bien que le caractère « bimoléculaire » de l'émission, chaque électron pouvant retomber sur chacun des termes activateurs libres dont le nombre est égal à celui des électrons dans C. Quand l'intervalle B — C diminue (c'est à-dire quand la teneur en cadmium augmente), l'intervalle entre C et a diminue aussi et les bandes d'émission accompagnent la bande d'absorption dans son déplacement.

La phosphorescence s'explique comme toujours par l'existence de niveaux métastables localisés (p) sous la bande C.

Quand l'excitation a lieu dans l'absorption principale, le coefficient d'absorption est très fort et il y a peu de termes (p) dans la couche émettrice et, donc, peu de phosphorescence.

Quand l'excitation a lieu en dehors de l'absorption principale, il peut y avoir excitation directe de l'électron d'un terme activateur (a) jusqu'à la bande C, ce qui revient à l'explication du modèle classique. Dans ce cas, le coefficient d'absorption étant beaucoup plus petit, le nombre de termes p intéressé sera plus grand et la phosphorescence

est favorisée par rapport à la luminescence brève. Toutefois, il n'est pas interdit d'imaginer une excitation directe de la phosphorescence par des transitions ($B - p$). Une telle transition optique peu très bien ne pas être interdite, malgré le caractère métastable des termes p. La disparition rapide des trous de la bande B suffit en effet à expliquer ce caractère métastable.

Comparaison des modèles. — Le principal avantage du modèle Riehl-Schoen est d'expliquer la luminescence quand l'excitation a lieu non pas sur les activateurs, mais dans le réseau cristallin lui-même (absorption principale, excitation par particules α). Mais cette explication repose sur l'existence du processus ($a - B$) qui est une véritable « autoionisation » des atomes activateurs. Or, il n'existe aucune preuve directe de l'existence de ce processus.

Il ne peut s'agir en effet d'une transition optique, celle-ci conduirait à une émission infra-rouge qui devrait être parfaitement observable et qu'on a vainement tenté de mettre en évidence.

D'ailleurs, pour bien interpréter les courbes de décroissance de la luminescence, il faut admettre que la transition ($a - B$) a lieu beaucoup plus vite qu'une transition optique ordinaire telle que la luminescence elle-même.

Le processus d'autoionisation reste donc hypothétique ; toutefois, c'est le modèle Riehl-Schoen que nous adopterons comme hypothèse de travail. Il est d'ailleurs très possible que l'autoionisation puisse rentrer dans le cadre général de la théorie des transitions sans émission.

C. — RETOUR SANS ÉMISSION LUMINEUSE. CHOCS SIMPLES. CHOCS MULTIPLES

Pour expliquer l'existence d'un rendement quantique inférieur à 1, il faut admettre que certains électrons élevés dans la bande de conductivité peuvent retomber soit dans la bande B, soit sur un terme d'activateur sans émettre de quantum lumineux. Il faudra alors que l'énergie libérée par cette transition soit communiquée au réseau cristallin. Or, on sait par la théorie des chaleurs spécifiques de Debye que l'agitation thermique d'un cristal peut être représentée par des vibrations élastiques, ces vibrations étant quantifiées comme celles d'un oscillateur harmonique. Leur fréquence ne pouvant dépasser une fréquence limite ν, $h\nu$ est l'énergie maximum d'un quantum de vibration et cette énergie est environ 50 fois plus petite que l'énergie d'excitation d'un électron dans la bande C. Un retour sans émission dans la bande B, doit donc avoir le caractère d'un processus multiple dans lequel l'électron abandonne son énergie d'excitation, simultané-

ment à un grand nombre de quanta de vibrations du cristal. De tels processus ont été envisagés par Peierls (1), puis par Möglich et Rompe (2) dans une série de publications relatives aux différents modes d'interactions des électrons entre eux et avec le réseau cristallin.

Chocs simples. — Nous avons déjà dit que la mécanique ondulatoire prévoit qu'un électron peut se mouvoir librement dans le potentiel périodique des ions d'un cristal. Si tous les ions étaient à leur place correcte dans le réseau, le potentiel serait rigoureusement périodique et il n'y aurait aucun échange d'énergie entre les électrons et le réseau. Cette interaction ne pourra avoir lieu que grâce à la perturbation provoquée par l'agitation thermique qui écarte les ions de leurs positions d'équilibre et modifie ainsi le potentiel agissant sur un électron.

C'est donc par un calcul de perturbation que va se traiter le problème de l'échange d'énergie entre les électrons et les vibrations thermiques du cristal. On écrit généralement la perturbation $W = -(u, \text{grad } V)$ où V est le potentiel non perturbé et u une grandeur qui représente le déplacement d'un point quelconque du cristal par rapport à sa position d'équilibre. u est nul en l'absence de toute agitation thermique.

Cette grandeur peut s'exprimer en fonction des « coordonnées normales ». Celles-ci représentent les vibrations du réseau et permettent de les quantifier comme on quantifie un oscillateur linéaire.

Le problème de perturbation se traite par la méthode des variations des constantes de Dirac, en calculant des éléments de matrice tel que :

$$W_{m,n} = \int \psi_m^* W \psi_n d\tau$$

la fonction ψ étant le produit d'une fonction propre de l'électron par les fonctions propres des vibrations du cristal. En se bornant à la première approximation, on trouve comme transitions permises celles qui correspondent à l'absorption ou à l'émission d'un seul quantum de vibration. On obtient pour la probabilité d'une telle transition l'expression :

$$| c_{k-q}, N_q + 1 |^2 = A \frac{(N_q + 1)}{\nu_q} . \qquad (1)$$

k est le vecteur de propagation de l'électron avant la transition, q le vecteur de propagation du quantum émis (c'est-à-dire que la vibration correspondante peut se mettre sous la forme $e^{i(ax+by+cz)}$, q est le vecteur de composantes (a, b, c), N_q est le nombre de ces quanta de vibra-

(1) Peierls. *Ann. der Phys.*, **13** (1932), 905.
(2) Möglich et Rompe. *Zeit. für Phys.*, **115** (1940), 707.

tions avant la transition. L'expression (1) représente donc la probabilité de passage de l'électron d'un état défini par k à un état défini par $k' = k - q$ avec émission simultanée d'un quantum de vibration défini par le vecteur de propagation q dont l'énergie est $h\nu_q$ avec :

$$\nu_q = \frac{v \times q}{2\pi} \qquad v = \text{vitesse du son.}$$

Cette probabilité est proportionnelle à $\frac{N_q + 1}{\nu_q}$. La condition $k' = k - q$ est l'analogue de la conservation des quantités de mouvement.

Chocs multiples. — Les chocs simples ne permettent pas d'expliquer une transition de bande à bande correspondant à une énergie de plusieurs volts. On sait que, pour tenir compte de processus multiples, il faut pousser le calcul de perturbations par approximations successives. Ce calcul conduit généralement à des probabilités très faibles pour de telles transitions. Cependant, Peierls [1] a montré que, sous certaines conditions, il pouvait y avoir mauvaise convergence du calcul de perturbations et que, dans ce cas-là, on pouvait s'attendre à une probabilité raisonnable pour les chocs multiples.

Möglich et Rompe font cependant l'objection suivante : quand une transition interdite comme processus simple devient permise comme processus multiple, c'est par la combinaison de plusieurs transitions simples. Pousser le calcul de perturbations fournira bien une probabilité de chocs multiples, mais il faudra que tous les états intermédiaires de l'électron soient possibles, c'est-à-dire que le même résultat puisse être atteint par une série de chocs simples successifs. Ceci ne peut évidemment pas être le cas des transitions de bande à bande.

Cependant, on peut envisager un peu différemment la possibilité de chocs multiples. En effet, en considérant des termes de rang élevé dans le développement en série du potentiel, on peut rendre compte des transitions dans lesquelles plusieurs quanta de vibrations sont simultanément émis, l'électron perdant toute son énergie d'excitation.

Les mouvements du réseau étant lents devant la vitesse de la lumière, les forces qui agissent sur un électron sont simplement fonction de la position, à un moment donné, de tous les points du réseau cristallin.

Le potentiel en un point de coordonnées x, y, z peut s'écrire :

$$V = V(x, y, z, u_1, u_2, u_{3N})$$

u_1, u_2, u_{3N}, représentent les coordonnées des N atomes du cristal

(1) Peierls. *Loc. cit.*

prises à partir de leurs positions d'équilibre respectives. En l'absence de toute agitation thermique, on a :

$$V = V(x, y, z, o, o, o, o).$$

V peut se développer en série de Mac Laurin :

$$V(x, y, z, u_1, u_2, \ldots, u_{3N}) = \Sigma u_1^{n_1} u_2^{n_2} \ldots \frac{\partial^{n_1+n_2+\ldots} V}{\partial u_1^{n_1} \partial u_2^{n_2} \ldots} \qquad (2)$$

les dérivées étant prises aux points $u_1 = u_2 = u_{3N} = o$.

Or, on peut exprimer u_i en fonction de coordonnées normales [1] :

$$u_j = \Sigma_q [a_q e^{i(qrj)} + a_q^* e^{-i(qrj)}] \qquad (3)$$

où r_j est le vecteur de composantes x_j, y_j, z_j qui sont les coordonnées de la position d'équilibre du $j^{ième}$ ion du cristal, q est le vecteur de propagation d'une vibration quelconque du cristal, il peut prendre toutes les valeurs compatibles avec les conditions de périodicité du réseau.

Si on porte l'expression de u_j dans le développement en série du potentiel, on obtiendra un développement suivant les puissances des a_q et des a_q^*.

Considérons maintenant un terme tel que :

$$a_{q_1}^{\rho_1} a_{q_2}^{*\rho_2} \ldots A \frac{\partial^{n_1+n_2+\ldots} V}{\partial u_1^{n_1} \partial u_2^{n_2} \ldots} \qquad (4)$$

où on a $\rho_1 + \rho_2 \ldots = n_1 + n_2 \ldots$

Nous allons appliquer le calcul de perturbations à la perturbation introduite par le terme (4) dans le potentiel V(x, y, z, oooo).

On commence par remplacer les $a_{q_i}^*$ par les matrices correspondantes :

$$(a^*_{q_i N'_{q_i}} ; {}_{N q_i}) = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \nu_{q_i} M}} \sqrt{N_{q_i} + 1}\, \delta_{N'_{q_i}, N_{q_i}-1 ; {}_{N q_i}} e^{2\pi i \nu_{q_i} t}. \qquad (5)$$

M est la masse d'un parallélépipède élémentaire du cristal, le terme $\delta_{N'_{q_i}, N_{q_i}-1 ; {}_{N q_i}}$ exprime que tous les éléments de matrice sont nuls, sauf ceux qui correspondent à l'émission d'un quantum de vibration.

On calcule alors les matrices correspondantes aux $a_{q_i}^{*\rho_i}$ et on les porte dans l'expression (1). On obtient ainsi une expression telle que :

$$\left(\frac{h}{8\pi^2 M}\right)^{\frac{\rho_1+\rho_2+\ldots}{2}} \frac{1}{(\nu_{q_1})^{\frac{\rho_1}{2}} (\nu_{q_2})^{\frac{\rho_2}{2}} \ldots} X \Pi_i \left[\frac{(N_{q_i}+e_i)!}{N_{q_i}!}\right]^{1/2} \delta_{N' q_i - \rho_i ; {}_{N q_i}} e^{2\pi i (\rho_1 \nu_{q_1} + \rho_2 \nu_{q_2} + \ldots) t} \qquad (6)$$

[1] Voir par exemple Bethe et Sommerfeld. *Handbuch der Physik*, XXIV/2.

où X est un terme contenant tout ce qui dépend des coordonnées de l'électron.

A l'aide des fonctions propres de l'électron, on forme alors la matrice :

$$X_{k'k} = \int \psi_{k'}^{*} X \psi_k \, d\tau \tag{7}$$

et on obtiendra finalement un élément de matrice qui représentera le passage d'un électron de l'état k à l'état k' avec émission simultanée de ρ_1 quanta de fréquence ν_{q_1}, ρ_2 de fréquence ν_{q_2}, etc...

La probabilité d'une telle transition sera donnée comme dans le cas des chocs simples par :

$$| \, C_{k'k} N_{q_1} + \rho_1, N_{q_2} + \rho_2 \ldots \, |^2 = A_{k'k} \Pi_i \frac{(N_{q_i} + \rho_i)!}{N_{q_i}!} \frac{1}{\nu_{q_1}^{\rho_1} \times \nu_{q_2}^{\rho_2} \ldots} \tag{8}$$

A condition de considérer des intervalles de temps suffisamment longs, le terme (8) n'est différent de o que s'il y a conservation de l'énergie :

$$\Delta E = E_k - E_{k'} = h(\rho_1 \nu_{q_1} + \rho_2 \nu_{q_2} \ldots).$$

Si nous supposons toutes les fréquences différentes, le terme principal du produit Π_i sera :

$$N_{q_1} \times N_{q_2} \times N_{q_3} \ldots$$

et le terme $| \, c \, |^2$ sera proportionnel à $\frac{N_{q_1}}{\nu_{q_1}} \times \frac{N_{q_2}}{\nu_{q_2}} \times \ldots$, mais comme nous ne nous intéressons pas à une direction de propagation particulière des vibrations, nous remplacerons les N_{q_i} par le nombre de quanta de fréquence $\nu_1 = \nu_{q_1}$ qui est égal à :

$$\frac{\frac{12\pi\nu_1^2}{v^3}}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1}$$

Si la température n'est pas trop faible, ce nombre est proportionnel à $\frac{kT}{h\nu_1} \times \nu_1^2$. La probabilité d'un choc multiple sera donc :

$$A \frac{kT}{h} \times \frac{kT}{h} \times \ldots = A \left(\frac{kT}{h}\right)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}. \tag{9}$$

ν est la fréquence moyenne de toutes les vibrations du cristal.

On peut retrouver (1) cette formule par des considérations statisti-

(1) Möglich et Rompe. *Zf. Physik*, **117** (1940), 119.

ques simples. Avec cette méthode, on ne discute pas si les chocs multiples sont possibles ou non, mais on admet leur existence, et on se contente de considérer dans ce cas-là, les conditions d'équilibre entre les électrons et les quanta de vibrations. Cette méthode est, en quelque sorte, calquée sur le raisonnement d'Einstein relatif à l'équilibre entre la matière et le rayonnement.

Considérons deux intervalles dans les énergies des électrons du cristal. Soit ε_i, $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$ et ε_s, $\varepsilon_s + \delta\varepsilon_s$. Soit z_i le nombre de cellules élémentaires de l'espace de phase correspondant à l'intervalle d'énergie $\delta\varepsilon_i$ et n_i le nombre de cellules occupées. z_s et n_s ont les mêmes définitions.

On admet que la probabilité d'un électron passe de ε_i en ε_s est proportionnelle à $n_i(z_s - n_s)$, c'est-à-dire au produit du nombre d'électrons d'énergie comprise entre ε_i et $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$, par le nombre de places libres dans l'intervalle ε_s, $\varepsilon_s + \delta\varepsilon_s$. Supposons ε_i plus grand que ε_s ; quand un électron passera de ε_i à ε_s par choc multiple, il y aura émission d'un nombre g de quanta de vibrations de fréquence $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_g$ que nous supposerons toutes différentes, on a :

$$\varepsilon_i - \varepsilon_s = h(\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_g)$$

de même la transition de s en i se produira par l'absorption de g quanta de vibrations. En état d'équilibre thermodynamique, d'après la statistique de Fermi, on a :

$$\left.\begin{aligned} n_i &= \frac{z_i}{A e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1} \qquad n_s = \frac{z_s}{A e^{\frac{\varepsilon_s}{kT}} + 1} \\ \frac{n_s(z_i - n_i)}{n_i(z_s - n_s)} &= e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_s}{kT}} \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Si on considère maintenant les vibrations du cristal, l'énergie des vibrations comprise entre les fréquences ν, $\nu + d\nu$ et est égale à :

$$\frac{\frac{12\pi h \nu^3 d\nu}{v^3}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

où v est la vitesse du son.

La densité de quanta de vibrations de fréquence ν est donc égale à :

$$\sigma_\nu = \frac{12\pi\nu^2}{v^3} \times \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

Il faut maintenant distinguer, exactement comme tous les raisonnements relatifs au corps, noir, entre les processus spontanés et ceux qui sont induits par les vibrations du cristal. L'absorption d'un

quantum $h\nu$ ne peut être évidemment qu'un processus induit. La probabilité de cette absorption sera proportionnelle à σ_ν. L'absorption de g quanta sera donc proportionnelle à :

$$\sigma_{\nu_1} \times \sigma_{\nu_2} \times \ldots \times \sigma_{\nu_g}.$$

Par contre, l'émission d'un quantum de vibration peut être soit spontanée, soit induite, la probabilité d'une telle émission sera donc proportionnelle à $(\sigma_\nu + a)$ où a est indépendant de σ_ν.

La probabilité pour qu'un électron quelconque d'énergie ε_i subisse la transition ε_i, ε_s est donc :

$$p_{is} = A_{i,s} n_i (z_s - n_s)(\sigma_{\nu_1} + a_1)(\sigma_{\nu_2} + a_2) \ldots (\sigma_{\nu_g} + a_g). \qquad (12)$$

On aura de même pour les transitions ε_s, ε_i :

$$p_{si} = A_{si} n_s (z_i - n_i)\sigma_{\nu_1} \times \sigma_{\nu_2} \times \ldots \times \sigma_{\nu_g}. \qquad (13)$$

A_{is} et A_{si} sont des coefficients de probabilité qui représentent l'interaction entre les électrons et les vibrations du réseau et qui pourrait s'expliciter dans un calcul quantique dont le principe a été donné plus haut. On a toujours $A_{is} = A_{si}$.

Si on est en état d'équilibre, on doit avoir :

$$p_{is} = p_{si}$$

ce qui donne, en tenant compte de (10) :

$$(\sigma_{\nu_1} + a_1)(\sigma_{\nu_2} + a_2) \ldots (\sigma_{\nu_g} + a_g) = e^{\frac{h}{kT}(\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_g)} \sigma_{\nu_1} \times \sigma_{\nu_2} \times \ldots \times \sigma_{\nu_g}$$

$$\Pi_i \left(\frac{\frac{12\pi\nu_i^2}{v^3} + a_i e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - a_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \right) = \Pi_i \left(\frac{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} \times \frac{12\pi\nu_i^2}{v^3}}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \right). \qquad (14)$$

Cette égalité ne sera vérifiée, quels que soient les ν_i que si l'on a :

$$a_i = \frac{12\pi\nu_i^2}{v^3}$$

et finalement :

$$p_{is} = A_{is} n_i (z_s - n_s) \Pi_i \left(\sigma_{\nu_i} + \frac{12\pi\nu_i^2}{v^3} \right). \qquad (15)$$

Pour des températures telles que l'on ait $\frac{kT}{h\nu} > 1$, on a :

$$\sigma_v = \frac{\frac{12\pi\nu^2}{v^3}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \sim \frac{12\pi\nu^2}{v^3} \frac{kT}{h\nu} > \frac{12\pi\nu^2}{v^3}$$

et on retrouvera pour la probabilité des chocs multiples, la loi en :

$$(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}.$$

Cette démonstration est évidemment assez schématique, en particulier, elle ne permet de ne se faire aucune idée sur le terme A_{is}. On se contente d'admettre qu'il n'est pas identiquement nul, c'est-à-dire que les chocs multiples existent.

Ce procédé a cependant un avantage : alors que le premier indiquait simplement la probabilité qu'un électron subisse une transition déterminée, le deuxième donne la probabilité pour qu'un électron quelconque parmi tous ceux d'énergie ε_i, $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$ passe à l'état d'énergie ε_s, $\varepsilon_s + \delta\varepsilon_s$ et nous avons posé que cette probabilité était proportionnelle à $n_i(z_s - n_s)$.

Ceci revient donc à attribuer aux transitions par chocs multiples le caractère d'un processus de recombinaison exactement analogue à celui de l'émission luminescente des sulfures de zinc (« caractère bimoléculaire »).

Mais, il est, par contre, indispensable de se reporter au premier raisonnement pour se rendre compte des conditions nécessaires à l'existence des chocs multiples. Il faut, pour cela, que les variations du potentiel soient anharmoniques, l'émission simultanée de g quanta de vibrations dépendant de l'existence d'un terme d'ordre g dans le développement du potentiel en série de Mac Laurin. Ces termes d'ordre élevé étant généralement très petits, ils conduiraient à une probabilité négligeable si l'existence du terme en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$ ne permettait pas d'affirmer qu'il doit y avoir une température à partir de laquelle cette probabilité ne pourra plus être considérée comme telle. Ceci revient à dire que les seuls chocs multiples observables seraient ceux qui correspondent à un processus induit la loi en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$ n'étant valable que si on a :

$$N_\nu = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \sim \frac{kT}{h\nu} > 1.$$

On remarquera que cette condition est la même que celle qui es nécessaire à la validité de la loi de Dulong et Petit pour les corps considérés. D'après Moeglich et Rompe, ceci correspondrait pour le sulfure de zinc à $T = 500$ K.

Donc, si on applique cette théorie aux corps luminescents de la classe des sulfures de zinc, on peut admettre qu'elle suffit à interpréter la disparition de toute propriété luminescente vers 200° à 250° C.

Mais il est beaucoup moins sûr que l'on puisse expliquer ainsi les transitions sans émission à la température ordinaire et même en dessous. Pour expliquer ces transitions, Moeglich et Rompe (1) font remarquer que leur théorie s'applique au cas du cristal idéal dont les cristaux réels diffèrent notablement. On admet que, dans ces derniers, en particulier du fait que certains atomes n'occupent pas leurs places correctes dans le réseau, il s'introduira des anharmonicités plus grandes dans les variations du potentiel et, par conséquent, une probabilité élevée de chocs multiples. Ceci admis, le problème se traiterait exactement de la même manière et on obtiendrait de même pour cette probabilité :

$$\gamma = A(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$$

où A aurait une valeur plus élevée que pour les chocs multiples du cristal idéal.

On peut expliquer ainsi les transitions sans émissions aux températures de 300° K et au-dessous, celles-ci étant favorisées par les défauts du cristal, la présence d'impuretés, etc... En particulier, ceci explique le fait que la présence d'une trop grande quantité d'activateur, nuit au rendement quantique.

Toutefois, alors que la théorie relative au cristal idéal est sûrement correcte et trouve d'ailleurs un certain nombre de vérifications dans des problèmes autres que ceux de la luminescence, il est nécessaire de vérifier son extrapolation au cas des chocs multiples provoqués par les défauts du cristal et, en particulier, d'étudier l'influence de ces défauts sur les transitions sans émission.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES TRANSITIONS SANS ÉMISSION DE LUMIÈRE (2)

La propriété principale des chocs multiples étant leur variation rapide avec la température, c'est par l'étude de ce phénomène qu'on peut essayer de vérifier, tout au moins qualitativement, la théorie de

(1) Möglich et Rompe. *Phys. Zeits.*, **44** (1943), 122.
(2) Cette étude a été faite en collaboration avec Henri Piatier.

Moeglich et Rompe. Nous avons mesuré la variation de l'intensité de l'émission luminescente, sous excitation monochromatique constante, entre la température de 20° et la température de l'air liquide. Nous avons étudié systématiquement le rôle de différents paramètres qui peuvent avoir une influence sur les chocs multiples. Teneur en cadmium des sulfures, mode de préparation, longueur d'onde d'excitation. Nous avons étudié les sulfures de zinc-cadmium sans activateur étranger, de préférence à d'autres substances luminescentes. En effet, dans un sulfure avec activateur étranger, on n'est jamais sûr d'avoir éliminé l'influence de l'activateur propre et on peut se trouver en présence de deux émissions luminescentes concurrentes, ce qui peut nuire à la clarté des phénomènes. En particulier, l'intensité relative des deux spectres varie beaucoup avec la température ; les mesures avec une cellule photoélectrique deviennent alors sans valeur, car la cellule n'a pas la même sensibilité pour chaque longueur d'onde.

Certaines des substances que nous avons employées présentaient cependant à la température de l'air liquide une luminescence de longueur d'onde plus courte que celle de la luminescence habituelle. Ce spectre, signalé pour la première fois par Kroeger [1], se situe exactement à la limite de l'absorption principale ; l'étude que nous en avons faite avec M. Piatier, nous a montré que son intensité variait très rapidement avec la température ; toutefois, même dans le cas où il est le plus intense (phosphore riche en cadmium), son intensité est inférieure à 1/100 de l'intensité totale pour toutes les températures supérieures à — 140°. Sa présence ne limite donc en rien la validité de nos mesures au-dessus de cette température.

Outre cette propriété, les sulfures de zinc sont caractérisés par une phosphorescence beaucoup plus brève que celle des sulfures activés avec du cuivre.

Nous avons étudié quatre sulfures avec des teneurs en cadmium différentes ; le tableau I fournit pour chacune de ces substances les propriétés essentielles : limite de l'absorption fondamentale et la longueur du maximum du spectre d'émission. Pour vérifier les valeurs relatives à l'absorption, nous nous sommes servis de la méthode de la sphère de Gisolf. Le spectre d'émission a été mesuré soit spectrographiquement, soit à l'aide d'un spectrophotomètre. On vérifie ainsi l'absence, dans toutes les substances étudiées, des spectres caractéristiques du cuivre et de l'argent. Les proportions en zinc et en cadmium sont données en poids.

(1) Kröger. *Loc. cit.*

Tableau I

Substance	Absorption	Emission	Couleur d'émission
ZnS pur	3 350 Å	4 700 Å	bleu
Zn-CdS 70 o/o 30 o/o	3 710	5 350	vert
Zn-CdS 50 o/o 50 o/o	4 050	6 100	jaune
Zn-CdS 30 o/o 70 o/o	4 400	6 800	orange

Nous avons étudié trois séries de ces quatre corps, correspondant à trois préparations différentes. Tous les corps d'une même série avaient une préparation absolument identique. Celle des séries 1 et 2 ne différait pas de la méthode classique par voie humide et calcination avec un fondant, en prenant naturellement de grandes précautions pour éviter la présence d'impuretés, particulièrement de cuivre et d'argent. Les sulfures de ces deux séries provenaient du même laboratoire, et leur seule différence résidait dans la température de calcination qui était de 800° pour la préparation 1 et 1 100° pour la préparation 2.

Les sulfures de la série 3 étaient préparés de manière toute différente. Le sulfure était calciné vers 900° à haute pression et sans fondant. Les substances obtenues ont la propriété particulière de bien résister au noircissement par libération de métal quand on les soumet à une forte excitation. On peut admettre que de tels cristaux se rapprochent davantage du cristal idéal que ceux préparés plus classiquement, mais ceci est loin d'être une certitude. Il convient de noter tout de suite que plusieurs faits expérimentaux semblent indiquer que la concentration d'activateur était plus grande dans les sulfures de la série 3 que dans les autres (1); en particulier, leur absorption était plus forte pour les grandes longueurs d'ondes. D'autre part, ils ne présentaient pas l'émission de Kroeger aux basses températures.

(1) Il s'agit là, bien entendu, de la concentration en activateur propre (atomes de zinc libres), les sulfures de la préparation 3 étant aussi purs de cuivre et d'argent que ceux des autres préparations.

Dispositif de mesure de l'intensité de la luminescence. — Le schéma de l'appareillage est donné par la figure 5.

Les fils de suspension du cylindre de cuivre et les détails du monochromateur ne sont pas représentés.

La substance à étudier était placée dans un tube de cuivre, suspendu par des fils métalliques à l'intérieur d'un vase Dewar très profond (50 cm environ). Au sommet du vase Dewar, était placée une lentille en quartz dont le foyer coïncidait avec le fond du tube de cuivre. Sur la lentille étaient placés deux prismes à réflexion totale en quartz. Cette lentille bouchant hermétiquement le sommet du vase, l'air était évacué par un orifice latéral pour éviter les surpressions à l'intérieur du Dewar. L'intervalle entre les deux parois du vase était relié par un tube de verre, à un appareil à vide, ce qui permettait de réaliser à l'intérieur de la double paroi le vide qu'on voulait. L'air liquide était introduit par un entonnoir dont le tube descendait jusqu'au fond du vase Dewar.

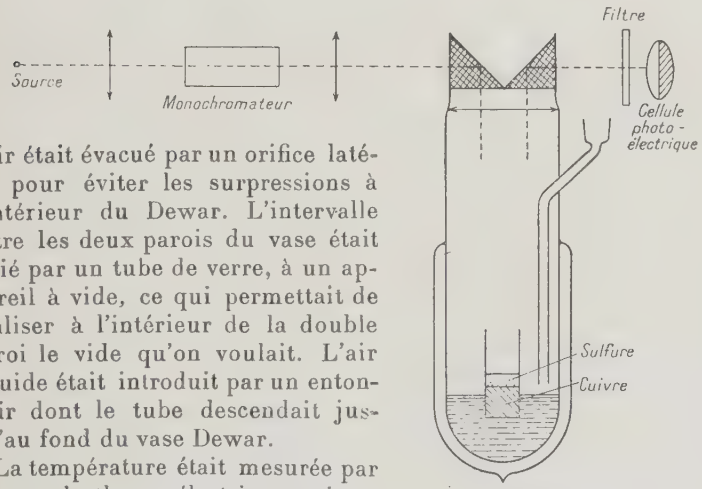


Fig. 5.

La température était mesurée par un couple thermoélectrique cuivre-constantan, dont une des soudures était placée au fond même du tube de cuivre, l'autre étant à la température du laboratoire, qui était, à un degré près, constante et égale à + 20°.

La lumière d'excitation était fournie par une lampe à vapeur de mercure à très haute pression, type Osram HBO 500. La puissance électrique de la lampe était de 500 watts. Dans cette lampe, l'arc éclate entre deux électrodes rapprochées. On obtient ainsi une source lumineuse de grande brillance et de dimension restreinte, sans faire intervenir les parois de quartz de la lampe qui peuvent être ainsi refroidies simplement à l'air. Le seul inconvénient d'une telle lampe est une certaine instabilité de la position de l'arc.

La lumière d'excitation passait à travers un monochromateur double, constitué par des prismes de quartz d'angle au sommet 30° et dont une paroi est rendue réfléchissante par un dépôt d'aluminium.

A la sortie du monochromateur, une lentille de quartz transformait la lumière en faisceau parallèle qui était envoyé ensuite sur le sulfure par le prisme et la lentille situés au-dessus du Dewar. Sur le trajet du faisceau parallèle était placée une lame de quartz à faces parallèles, faisant un angle de 45° avec le faisceau. Elle renvoyait ainsi une partie (environ 10/100) de l'intensité d'excitation dans une cellule photoélectrique qui permettait de mesurer à chaque instant l'intensité de l'excitation. Cette précaution est indispensable, car, en raison des légers mouvements de l'arc au mercure par rapport à la fente d'entrée du monochromateur, l'intensité après celui-ci peut varier sans que le régime total de la lampe ait changé.

La mesure de l'intensité de la luminescence était faite par une cellule photoélectrique dont la sensibilité spectrale s'étendait sur tout le visible en empiétant légèrement sur l'infra-rouge et l'ultra-violet. Cette cellule de mesure était placée immédiatement après le deuxième prisme. Elle était protégée par un filtre qui arrêtait la lumière d'excitation diffusée, tout en laissant passer la luminescence sans en modifier la composition spectrale. Cette condition n'est pas toujours très facile à remplir pour les grandes longueurs d'ondes d'excitation.

Le courant de la cellule était amplifié par un amplificateur du type à courant continu utilisant une lampe électromètre bigrille. Cet amplificateur était alimenté par une batterie d'accumulateurs de 20 volts, qui fournissait également la tension de la cellule. Celle-ci était une cellule à gaz, ce qui la rendait plus sensible sans nuire à l'exactitude des mesures. En effet, nous avons vérifié la linéarité de l'ensemble : cellule-amplificateur, sur toute la gamme des intensités lumineuses que nous avons utilisées dans cette étude. Pour augmenter la sensibilité de la cellule, on pouvait lui appliquer une tension supplémentaire de 40 à 60 volts, qui n'intervenait pas dans le fonctionnement de l'amplificateur. Le courant de sortie était mesuré par un microampèremètre sensible à un courant de 2×10^{-8} ampères.

Avec cet ensemble, la cellule étant sous 60 volts de tension, une division de l'appareil de mesure correspondait à un flux lumineux de 1.10^{-5} microwatts, dans la cellule. Cette grande sensibilité était nécessaire parce que certaines longueurs d'ondes n'étaient représentées, en raison du très mauvais rendement du monochromateur, que par des intensités très faibles. Cela n'allait d'ailleurs pas sans inconvénient ; la principale difficulté des mesures résultait du voisinage d'une source lumineuse puissante et d'un appareil de mesure sensible, et il fallait camoufler la source et même les petites lumières des instruments de mesure avec le plus grand soin.

Les longueurs d'ondes d'excitation employées étaient :

4 360 Å raie bleue.
4 050 » raie violette.
3 650 »
3 340 »
3 120 »
3 020 »

Ces chiffres sont donnés très arrondis car les fentes du monochromateur étaient assez largement ouvertes et, en particulier, les deux raies violettes étaient prises ensemble.

Les intensités relatives des raies étaient très différentes et il fallait réduire fortement l'intensité des trois raies de grande longueur d'onde.

Pour effectuer la mesure, on commençait par remplir lentement le vase Dewar d'air liquide, jusqu'à la hauteur du cylindre de cuivre et on mesurait l'intensité de la luminescence pendant le réchauffement. Il fallait pour cela régler le vide de la double paroi, de telle façon que ce réchauffement ait lieu en un temps raisonnable de quelques heures, tout en étant suffisamment lent pour que la température de la substance soit toujours bien définie. Il était évidemment nécessaire d'éviter soigneusement les condensations de buée sur la lentille placée au sommet du Dewar et surtout un dépôt de givre sur la substance elle-même ; on arrivait facilement à ce résultat en prenant un vase Dewar profond et en versant tout d'abord une petite quantité d'air liquide qui n'atteignait pas le tube de cuivre ; au bout d'un moment, toute vapeur était déjà condensée dans le fond du vase et on pouvait continuer le remplissage sans qu'il se fît aucun dépôt sur le tube de cuivre ou sur la substance elle-même. La valeur pour 20° était mesurée au début et à la fin de l'expérience, le recoupement des deux valeurs prouvait que les conditions n'avaient pas varié.

Résultats expérimentaux. — Les résultats expérimentaux relatifs aux 12 substances étudiées sont rassemblés sous la forme de 12 graphiques. On a porté en abscisses les températures décroissantes de + 20° à — 190°, en ordonnées les intensités en unité arbitraire, c'est-à-dire pratiquement les lectures au microampèremètre qui mesurait les six courbes relatives aux six longueurs d'ondes d'excitation. Sur les planches relatives au sulfure de zinc pur, il n'y a que quatre courbes relatives aux raies ultra-violettes, la raie violette excite encore le phosphore, mais nous n'avons pas pu nous procurer de filtre capable d'arrêter cette longueur d'onde sans arrêter du même coup une partie notable du spectre de la luminescence.

Pour des raisons de commodité d'impression les points expérimen-

Fig. 6.

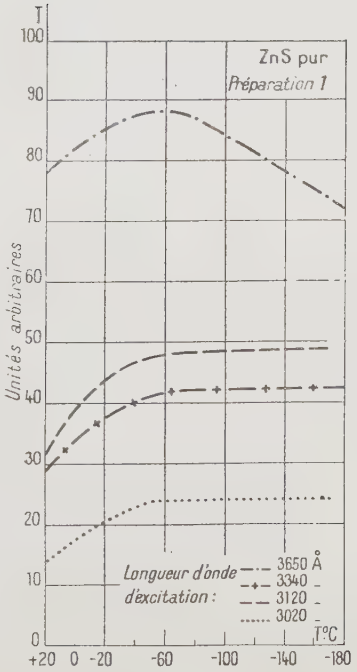
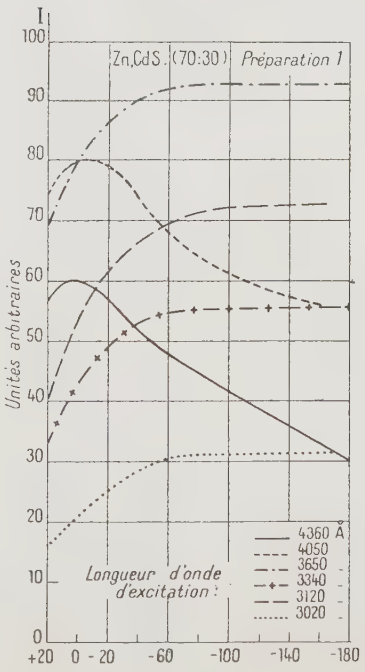


Fig. 7 et Fig. 8 →



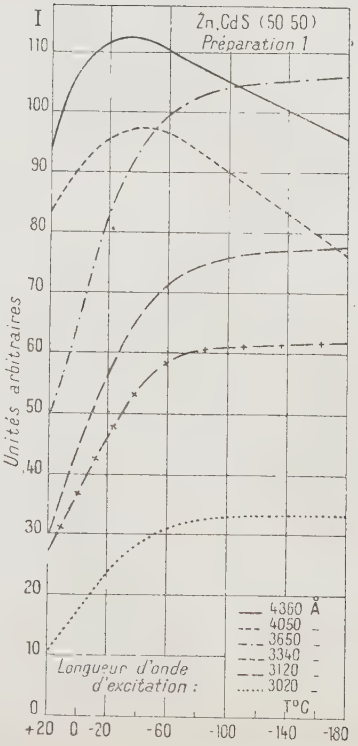
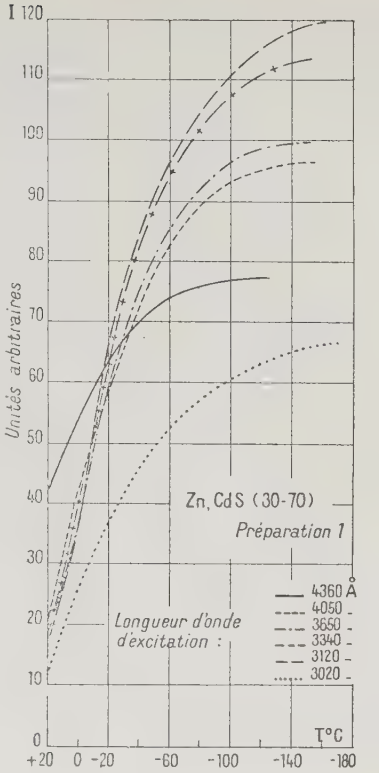


Fig. 9 et Fig. 10 →



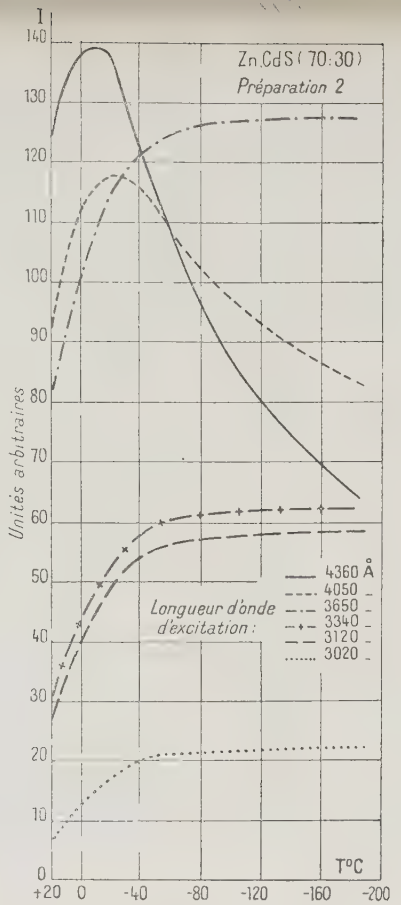
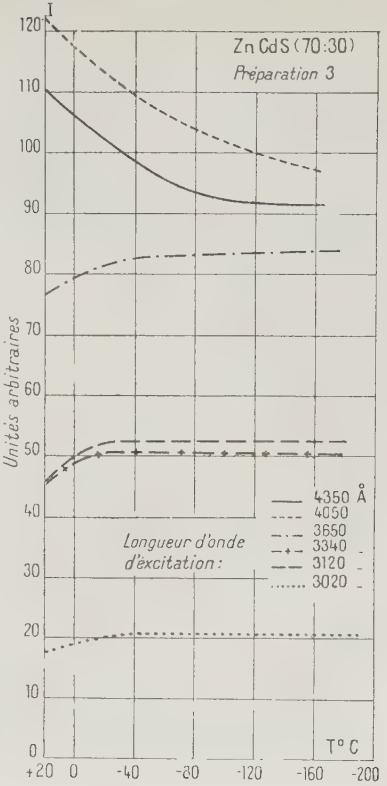


Fig. 11.



taux ne figurent pas sur la plupart des courbes reproduites ici. La figure 12 donnera une idée de la précision avec laquelle ces points étaient déterminés. Pour beaucoup de courbes, la mesure a été répétée plusieurs fois et les résultats se reproduisent très bien ; en particulier, les passages répétés d'une même substance de la température normale à celle de l'air liquide n'avaient aucune influence sur ses propriétés luminescentes.

Seules les courbes relatives à 6 substances ont été reproduites pour servir d'exemple des différents effets étudiés (fig. 6 à 11). Mais il importe de noter que l'intérêt des mesures repose non sur un exemple particulier mais sur *l'ensemble des résultats mettant en lumière le comportement systématique d'un nombre relativement grand de substances*. L'influence du mode de préparation est, comme on le verra, grande au point de vue numérique, mais ne change pas l'allure générale des courbes et on peut ainsi dégager quelques faits généraux concernant les propriétés des sulfures de zinc-cadmium ; seul, le ZnCdS, 50 o/o, 50 o/o préparation (3), présente quelques singularités.

Le fait le plus saillant dans le comportement général des substances est la différence fondamentale de l'effet de température suivant que l'excitation se fait dans la bande d'absorption fondamentale du réseau cristallin ou en dehors de cette bande :

a) si l'excitation a lieu dans l'absorption fondamentale, l'intensité de la luminescence commence par croître rapidement quand la température diminue, puis elle atteint une valeur limite où elle se fixe (1). C'est là le phénomène attendu, l'intensité des retours sans émission diminue avec la température, jusqu'à devenir pratiquement nulle ;

b) si l'excitation a lieu en dehors de la bande d'absorption principale, l'intensité de la luminescence commence généralement par croître quand la température diminue, mais elle passe rapidement par un maximum pour décroître ensuite régulièrement. Ceci n'a plus rien à voir avec l'émission de Kroeger ; il est en effet impossible d'exciter cette émission par une longueur d'onde située en dehors de l'absorption principale. Nous avons vérifié cette impossibilité dans le cas du sulfure 50 o/o ; 50 o/o excité par la raie bleue 4 360, bien que pour ce sulfure le spectre de Kroeger ait une longueur d'onde plus grande que 4 360 et que son émission ne contredirait pas la règle de Stokes.

(1) Sur certaines figures les courbes s'arrêtent à — 140°. C'est le cas pour les substances où l'émission de Kröger devenait trop intense en dessous de cette température. Comme elle était arrêtée par le filtre, l'intensité semblait diminuer, mais cela n'avait rien à voir avec les transitions sans émission.

Il est clair que la diminution de l'intensité vers les basses températures est due au fait que, pour ce type d'excitation, presque toute la lumière a le caractère de la phosphorescence qui gèle aux basses températures. Cette explication n'est cependant pas suffisante, car le phénomène invoqué ne devrait avoir d'influence que sur le temps d'établissement du régime permanent et non sur l'intensité quand le régime est établi.

Quand la teneur en cadmium augmente, successivement les raies 3 650 Å, 4 050 et 4 360 entrent dans l'absorption fondamentale et les courbes correspondantes passent du type *b* à maximum, au type *a* avec valeur limite. Il est remarquable d'observer que la raie 4 050 pour les phosphores à 50 o/o de Cd et 3 340 pour le ZnS pur sont très près de la limite de l'absorption principale, si bien que leur place réelle peut être douteuse. Toutefois, l'examen des courbes de température permet de ranger 4 050 en dehors de l'absorption principale du phosphore à 50 o/o de Cd (tout au moins pour les préparations 1 et 2) et 3 340 dans l'absorption principale du sulfure de zinc pur. On peut confirmer ce classement par l'examen de la luminescence brève. Ceci confirme en outre le rôle joué par la phosphorescence pour la diminution de l'intensité vers les basses températures dans les cas des courbes à maximum.

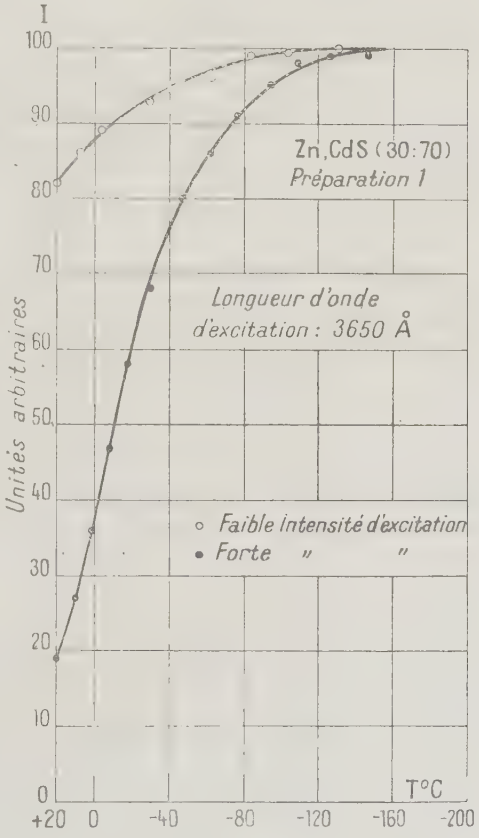


Fig. 12.

Pour étudier l'influence des différents facteurs sur la transition sans émission lumineuse, il faudra comparer les courbes relatives à l'exci-

tation *dans l'absorption principale*. Le rapport de l'intensité à une température donnée et de l'intensité limite fournit une estimation de l'importance des chocs multiples. Il y a cependant des précautions à prendre pour ce genre de comparaison ; les courbes de températures ne sont pas indépendantes de l'intensité de l'excitation. Pour la commodité de l'exposé, l'étude détaillée de ce phénomène n'est abordée que plus loin. La figure 12 montre deux courbes de température relatives aux Zn, CdS à 70 o/o de cadmium et la raie 3 650 ; la courbe très aplatie correspond à une intensité 300 fois plus grande que celle qui a été utilisée pour mesurer l'autre, la courbe étant ramenée au même maximum par réduction d'ordonnées. On voit que l'influence de l'intensité d'excitation est très grande et que, pour étudier l'influence d'un facteur tel que la teneur en cadmium, le mode de préparation ou la longueur d'onde d'excitation sur les chocs multiples, il ne faut comparer que les courbes qui correspondent à la même intensité d'excitation. Cette condition n'est pas toujours facile à réaliser, mais il suffit que les deux courbes se recoupent pour pouvoir effectuer une comparaison avec certitude.

Influence de la préparation (voir figures 7, 10, 11). — Le rôle de la préparation est particulièrement intéressant à étudier par comparaison des préparations 1 et 2. En confrontant les courbes relatives à des phosphores de même composition, il apparaît de manière évidente que les retours sans émission jouent un plus grand rôle dans les phosphores de la préparation 2 que dans ceux de la préparation 1. On peut d'ailleurs toujours trouver une raie d'excitation pour laquelle les courbes correspondantes se recoupent et permettent une comparaison sûre. On voit de plus, que cette influence du mode de préparation s'exerce bien dans le sens prévu. La calcination à 1 100° suivie d'un refroidissement rapide doit déformer le réseau cristallin plus que la calcination à 800°. Il en résultera un plus grand nombre de défauts dans le cristal pour lesquels les atomes n'occuperont pas leurs places correctes. Cette distorsion se traduira par une plus grande anharmonicité du potentiel et, donc, par une augmentation de la probabilité de chocs multiples.

Cette considération est évidemment schématique, mais elle a sûrement une certaine valeur puisque, en dehors de la température de calcination, les préparations 1 et 2 sont absolument identiques. La préparation 3 montre une fréquence de chocs multiples nettement inférieure à celle des deux premières (avec l'exception signalée du 50 o/o, 50 o/o). L'effet s'exerce bien dans le sens prévu puisqu'on admettait que leur mode de préparation donnait à ces phosphores une structure très régulière. Toutefois, le nombre de facteurs qui jouent dans ce cas-là est beaucoup plus grand et, bien que l'influence sur les courbes de température soit plus grande, cette comparaison est moins directement convaincante que la comparaison 1-2.

Influence de la teneur en cadmium (voir figures 6, 7, 8, 9). — Celle-ci apparaît évidente sur les courbes ; l'importance des chocs multiples augmente avec la teneur en cadmium. En particulier, la température à laquelle l'intensité limite est atteinte, recule régulièrement de — 50° environ pour le sulfure de zinc pur, jusqu'à — 140° et au delà pour le sulfure à 70 o/o de cadmium. On peut interpréter cette influence de la teneur en cadmium comme une forme particulière de l'influence du mode de préparation. Le réseau cristallin de sulfure de cadmium est, en quelque sorte, plus lâche, plus sensible à l'influence de la température que celui du sulfure de zinc. Cela ressort facilement de la considération des différentes constantes physiques : les températures de transformation s'abaissent régulièrement quand on augmente la teneur en cadmium. L'énergie nécessaire à la formation de défauts dans le réseau est plus faible et, par conséquent, une même température de calcination provoquera beaucoup plus de défauts dans un sulfure à forte teneur en cadmium ; il s'ensuivra une plus grande intensité de chocs multiples.

Influence de la longueur d'onde d'excitation. — C'est particulièrement pour étudier l'effet de longueur d'onde qu'il est nécessaire de prendre des précautions signalées plus haut. En effet, les intensités des différentes lignes du mercure données par notre lampe étaient si différentes qu'il était impossible d'obtenir directement des courbes qui se recoupent. Cependant, en combinant différents filtres, nous avons pu réaliser cette condition pour certaines courbes. Par exemple, dans la figure 9, pour les raies 4 050, 3 650, 3 340 et 3 120 (1) toutes les courbes ont un point commun entre + 20° et — 10°, mais les valeurs limites de l'intensité sont d'autant plus grandes que la longueur d'onde est plus courte. A 20° les transitions sans émission sont donc plus intenses pour les longueurs d'onde d'excitation courte.

TABLEAU II

Excitation	I 20°	I Limite
4 050	20	95
3 650	19	100
3 340	19	113
3 120	18	119

Zn *30 o/o*, CdS *70 o/o*. *Préparation 1.*

De même, la température où l'intensité limite est atteinte, diminue avec la longueur d'ondes. Ceci a pu être vérifié en particulier sur le

(1) La courbe relative à 4 360 a été ramenée sur la figure par réduction d'ordonnée et ne doit pas être comparée aux autres.

phosphore 70 o/o de Cd de la préparation (3) où l'effet n'est pas masqué par le spectre de Kroeger (1). L'influence de la longueur d'onde est donc parfaitement nette. Il semble que cela constitue une vérification de la formule en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$, mais il faut, dans ce cas, admettre que les retours par chocs multiples s'effectuent très rapidement après l'excitation de l'électron, avant que l'électron ait eu le temps de diffuser vers le bas de la bande C, diffusion qui, nous l'avons vu, doit être considérée comme très rapide, les bandes de luminescence étant parfaitement indifférentes à la longueur d'onde de l'excitation. Si le retour par choc multiple s'effectuait comme le retour lumineux, une fois l'électron en équilibre thermique dans la bande C, il ne pourrait y avoir aucune influence de la longueur d'onde d'excitation. Le fait bien connu de la mauvaise excitabilité des sulfures par l'ultra-violet court, à température ordinaire s'explique très bien par cet effet de longueur d'onde.

Il en est de même pour l'explication donnée par Moeglich et Rompe (2) des différents effets des infra-rouges de courte et de grande longueur d'onde sur la phosphorescence. On sait que les premiers éteignent la phosphorescence et que les seconds, au contraire, l'accélèrent (Il s'agit là de l'effet principal. En fait, dans tous les cas, l'effet global est un mélange d'accélération et d'extinction dans des proportions variables avec la longueur d'onde). On ramène ces deux phénomènes au même processus ; l'infra-rouge libère les électrons des termes piège pour les faire passer dans la bande de conductibilité, ce qui aurait pour effet d'accélérer l'émission de la phosphorescence (M. Curie, 1922) ; mais, si la longueur d'onde de l'infra-rouge est assez courte, l'électron est élevé très haut, ce qui favorise les chocs multiples. Cet électron a donc une grande probabilité d'être perdu pour l'émission lumineuse ; il y a extinction. Cette explication est confirmée par la preuve directe de l'effet de la longueur d'onde d'excitation sur les transitions sans émission lumineuse. Mais à basse température, ces transitions n'existent plus, et on peut vérifier expérimentalement que l'extinction par l'infra-rouge disparaît alors, pour faire place à une pure accélération de la phosphorescence. Il se peut donc bien que l'effet extincteur des infra-rouges rentre dans le cadre général des phénomènes de transition sans émission que nous étudions.

Cependant, se basant sur le fait que l'action extinctrice du proche infra-rouge semble se limiter aux sulfures et aux séléniures et en s'appuyant sur des mesures de photoconductivité, on rapporte aussi cet effet extincteur à une perturbation électronique dans les atomes de soufre (P. Lenard, Maurice Curie).

(1) Ces courbes n'ont pas été reproduites faute de place.

(2) Möglich et Rompe. *Phys. Zeit.*, 41 (1940), 236.

Rôle de l'intensité d'excitation. — En l'absence de tout phénomène de perte et en régime permanent, on doit s'attendre à ce que le nombre de quanta émis par unité de temps, soit égal au nombre de quanta d'excitations absorbés, malgré le mécanisme bimoléculaire de l'émission luminescente.

Cependant, Riehl (1) a, le premier, signalé que l'intensité de la luminescence n'était pas strictement proportionnelle à l'intensité d'excitation, le rapport $\frac{I}{A} = \frac{\text{luminescence}}{\text{excitation}}$ augmentant légèrement quand A augmente. Riehl a proposé une explication faisant intervenir les retours sans émission lumineuse. Du fait du caractère bimoléculaire de la luminescence, la vie moyenne d'un électron dans l'état excité est plus courte quand la concentration d'électrons dans la bande C est plus grande. Dans ce cas-là, il aura moins de temps à sa disposition pour retomber par chocs multiples, les pertes diminueront, le rendement sera donc meilleur si la concentration d'électrons est grande, c'est-à-dire si l'excitation est forte.

En y regardant d'un peu près, on voit que cette explication ne peut avoir de valeur qu'à l'aide d'une hypothèse supplémentaire. En effet, *a priori*, la probabilité d'un choc multiple sera proportionnelle au nombre d'électrons excités et au nombre de trous disponibles dans un état stable. C'est exactement ce qui est admis par Moeglich et Rompe dans leur démonstration statistique. Les retours sans émission auraient donc un caractère bimoléculaire comme l'émission lumineuse elle-même et une variation dans la concentration des électrons excités ne changera rien à l'intensité relative des deux processus.

Pour rattacher l'effet Riehl aux chocs multiples ou à tout autre processus de retours sans émission, il nous semble donc nécessaire d'admettre que la fréquence de ce processus n'est pas proportionnelle à n^2 (n nombre d'électrons excités). Si on admet que la probabilité des chocs multiples est simplement proportionnelle à n, alors l'effet Riehl s'expliquera de lui-même, l'émission lumineuse proportionnelle à n^2 l'emportant toujours de plus en plus quand n augmente. L'effet mesuré par Riehl était très faible, mais si on peut descendre à des intensités très faibles, il est clair qu'on devra trouver un effet très important, le rapport $\frac{I}{A}$ devant finalement tendre vers o. C'est pourquoi nous avons mesuré l'effet Riehl en cherchant à descendre aussi bas que nous le permettait nos appareils de mesure. Le montage expérimental était du même type que celui réalisé pour la mesure de l'effet de température (fig. 13).

La lumière de la source passait à travers un filtre Corning UV qui ne laisse passer que la raie $= 3650$. La substance à étudier était tassée dans une capsule métallique plate, dont le fond faisait un angle de 45° avec l'horizontale. Une lame de quartz envoyait une

(1) Riehl. *Zeit. f. Tech. Physik*, **20** (1939), 152.

partie de l'intensité d'excitation dans une cellule à ultra-violet couplée à un amplificateur à courant continu. La cellule de mesure, toujours protégée par un filtre contre l'ultra-violet d'excitation était placée le plus près possible du phosphore, de façon à utiliser un grand angle solide. La mesure était très simple ; on introduisait près la source des filtres faisant varier l'intensité d'excitation, on mesurait à chaque fois, le courant des cellules après amplification. On ne peut guère mesurer ainsi que des intensités variant dans le rapport de 1 à 100 (sensibilité des microampèremètres). Pour couvrir un plus grand domaine d'intensité, on modifiait dans un rapport connu le rapport intensité de la source, sensibilité des cellules, et on recommençait une nouvelle série de mesures recoupant la première. Cette opération s'effectuait de manière très simple à l'aide de filtres dont l'absorption était la même pour toutes les longueurs d'ondes. En portant ces filtres soit entre la source et le sulfure, soit entre le sulfure et la cellule, on avait des lectures du même ordre de grandeur au microampèremètre de mesure (les mêmes en l'absence d'effet Riehl), mais dans un domaine différent de l'intensité d'excitation. Pour vérifier la linéarité des cellules, on remplaçait le phosphore par un écran de magnésie et on enlevait le filtre protecteur de la cellule de mesure. Celle-ci était sensible à la radiation excitatrice diffusée et ses indications devaient être alors strictement proportionnelles à celle de la cellule à ultra-violet. Grâce à la bonne sensibilité de l'ensemble cellule, amplificateur, nous avons pu descendre à des intensités si basses que la luminescence du phosphore était à peine visible, pour un œil parfaitement adapté au noir. D'autre part, le remplacement du monochromateur par un simple filtre permettait d'utiliser aussi de fortes intensités.

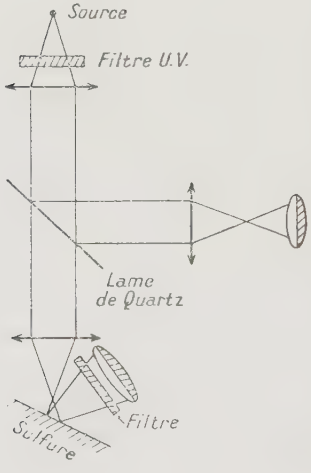


Fig. 13.

Nous avons effectué ces mesures sur les phosphores de la première série, mais pour le sulfure de zinc pur, le phénomène est sûrement compliqué par le fait que 3 650 Å est en dehors de l'absorption principale. Les résultats sont représentés (fig. 14) par un graphique en A intensité d'excitation, $\frac{I}{A} = \frac{\text{luminescence}}{\text{excitation}}$. S'il n'y avait pas d'effet Riehl, les courbes seraient des horizontales, de hauteur quelconque d'ailleurs, puisque les unités sont arbitraires.

Les résultats sont parfaitement conformes aux prévisions : pour les fortes valeurs de A les courbes ont une asymptote horizontale et tendent vers o quand A tend vers o. Les substances se rangent par rapport à l'effet Riehl, comme par rapport à l'effet de température, les courbes se détachent de leurs asymptotes pour des valeurs différentes de A. L'effet Riehl étant plus important quand la teneur en

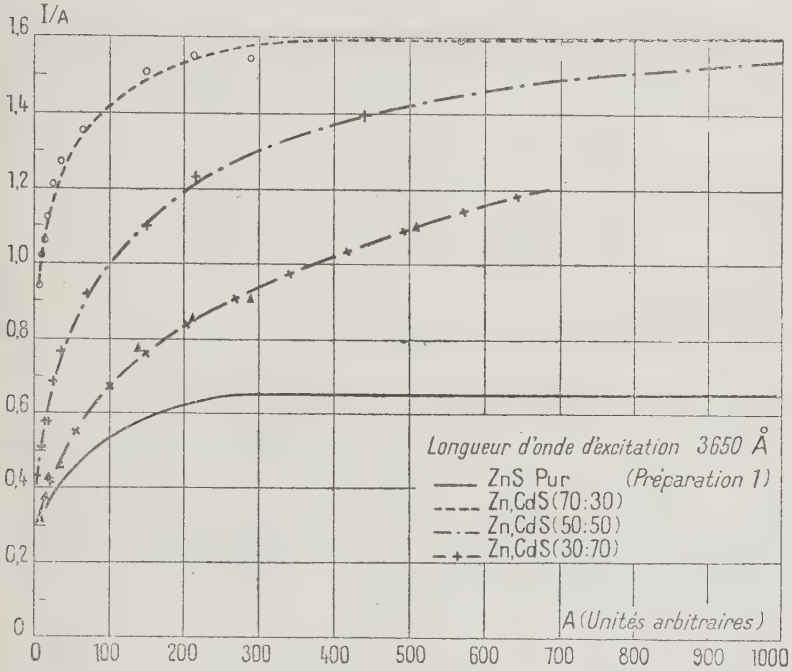


Fig. 14.

cadmium est plus grande. Ceci confirme que l'effet Riehl est bien la conséquence du même processus de transitions sans émission que celui mis en lumière par l'effet de température.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré l'effet Riehl à différentes températures. Pour le phosphore à 70 o/o de cadmium, les résultats sont donnés par le tableau III, comportant les valeurs de A et les valeurs correspondantes de $\frac{I}{A}$ pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

Tableau III

t C°	A	$\frac{I}{A} = 4\,360$ Å	$= 4\,050$ Å	$= 3\,650$ Å
— 140	100	0,99	0,98	0,97
	56	1	1	1
	40	0,99	0,95	0,99
	27	1	0,97	0,98
— 50	100	0,85	0,85	0,76
	56	0,80	0,84	0,73
	40	0,82	0,83	0,66
	27	0,82	0,78	0,58
+ 20°	100	0,30	0,26	0,24
	56	0,26	0,23	0,21
	40	0,24	0,20	0,19
	27	0,20	0,17	0,17

Dans ce tableau, tous les rapports $\frac{I}{A}$ ont été réduits de telle façon que $\frac{I}{A} = 1$ quand A a sa valeur maximum pour $t = -140°$ C.

Le résultat est convaincant, l'effet Riehl disparaît quand l'intensité limite est atteinte. C'est donc à un phénomène de perte étudié par l'effet de température qu'il faut attribuer le caractère de réaction monomoléculaire qui permet d'expliquer l'effet Riehl. Cela explique également que l'effet de température dépend fortement de l'intensité d'excitation elle-même, comme nous l'avons déjà vu avant la comparaison des différentes courbes (fig. 12).

Calcul de l'effet Riehl. — Soit n le nombre d'électrons excités. En l'absence de transition sans émission, on peut écrire l'équation :

$$dn = A dt - \beta n^2 dt. \qquad (16)$$

A nombre de photons absorbés par seconde, β coefficient de probabilité de la recombinaison électron — trou, avec émission d'un quantum de luminescence. L'intensité de la luminescence est $I = \beta n^2$. Cette équation n'est valable que si le nombre de trous dans les termes activateurs est égal au nombre d'électrons de la bande C. Ceci exige que le nombre d'atomes activateurs par unité de volume soit supérieur au nombre d'électrons excités, ce qui est, pratiquement, toujours le cas, les phénomènes de saturation n'apparaissant que dans l'excitation par électrons, avec haute densité d'excitation.

D'autre part, on considère les phénomènes de phosphorescence,

comme négligeables, ce qui est possible si l'excitation a lieu dans l'absorption principale.

Si on fait $A = 0$, on obtient la décroissance de l'intensité quand on arrête l'excitation :

$$I = \frac{I_0}{(\beta t n_0 + 1)^2} \qquad \text{pour } t = 0,\ I = I_0 = \beta n^2.$$

On voit que l'équation (16) permet de retrouver la loi expérimentale (hyperbole du 2e degré).

De même, quand on excite par éclairs très brefs, si A_0 représente le nombre de photons absorbés de l'éclair, on a $n_0 = A_0$, $I_0 = \beta A_0^2$. L'intensité initiale augmente comme le carré de l'intensité des éclairs. C'est l'expérience d'Antonow Romanowsky. Le nombre total de photons réémis : $\int_0^\infty I dt$ reste évidemment égal à $n_0 = A_0$.

L'équation (16) rend donc bien compte des faits expérimentaux connus sur l'émission de la luminescence brève.

En régime permanent, $dn = 0$ par définition, et on a :

$$A = \beta n^2 = I$$
$$n = \sqrt{\frac{A}{\beta}}.$$

Si nous introduisons maintenant un phénomène de retours sans émission, de caractère monomoléculaire, le coefficient de probabilité étant γ, l'équation 16 devient :

$$dn = A dt - \gamma n dt - \beta n^2 dt \qquad (17)$$

ou, en régime permanent :

$$A = \gamma n + \beta n^2 \qquad \text{avec toujours } I = \beta n^2$$

il vient :

$$\frac{\gamma^2}{\beta} = \frac{(A - I)^2}{I}.$$

Cette équation du second degré en $\frac{I}{A}$ donne :

$$\frac{I}{A} = 1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\beta A}{\gamma^2}}}. \qquad (18)$$

$\frac{I}{A}$ tend bien vers 1 quand A devient infini, la distance de la courbe à son asymptote dépendant uniquement du terme $\frac{4\beta}{\gamma^2} A$. D'autre part, quand A tend vers C, on a :

$$\frac{I}{A} \sim \frac{\beta}{\gamma^2} A.$$

Ceci correspond bien à l'aspect des courbes expérimentales. Pour un phosphore ayant un γ plus petit (moins grande teneur en Cd), quand on fait décroître l'excitation, le rapport $\frac{I}{A}$ reste plus longtemps à peu près égal à sa valeur asymptotique, puis se met brusquement à tendre vers o avec une très grande pente.

On peut d'ailleurs essayer de représenter les points expérimentaux de l'effet Riehl par une formule telle que :

$$\frac{I}{A} = B\left(1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + KA}}\right)$$

le coefficient B tenant compte de l'arbitraire dans les unités. L'accord est très bon.

TROISIÈME PARTIE

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Du point de vue qualitatif, le phénomène des transitions sans émission, paraît bien correspondre aux prévisions théoriques de la théorie de Moeglich et Rompe, comme l'effet des défauts du cristal et celui de la longueur d'onde d'excitation. Cela ne suffit pas cependant pour affirmer que nous avons établi expérimentalement la justesse de cette théorie ; il faudrait, pour cela, calculer à partir des courbes, la probabilité des chocs multiples à différentes températures et vérifier à partir de ces valeurs la loi en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$. *A priori*, il est peu probable qu'un tel procédé réussisse, l'étude de l'effet Riehl nous a montré déjà avec certitude que tous les points expérimentaux n'entraient pas dans le schéma de Moeglich et Rompe qui ne prévoyait pas un caractère monomoléculaire des retours par chocs multiples. Pour calculer, à partir des données expérimentales, la probabilité des chocs multiples, il faudra tenir compte de ce fait. Or tout ce que montre l'effet Riehl c'est que la fréquence des retours sans émission est, en partie au moins, proportionnelle au nombre d'électrons excités, mais il n'est pas sûr qu'il n'existe pas un terme proportionnel à n^2, qui n'interviendrait pas dans l'effet Riehl, mais seulement dans l'effet de la température. On pourrait écrire en effet :

$$A = \beta n^2 + \gamma n + \gamma' n^2,$$

ce qui nous conduirait à une formule telle que :

$$\frac{I}{A} = \frac{\beta}{\beta + \gamma'}\left(1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4(\beta + \gamma')}{\gamma^2} A}}\right)$$

La seule différence avec l'effet Riehl calculé plus haut étant que la valeur limite de $\frac{I}{A}$ n'est pas 1, fait qui ne pourrait être mis en évidence que par une étude exacte de rendement quantique pour de très grandes valeurs de A. Nous nous proposons cependant de voir, simplement à partir de nos données expérimentales, s'il est possible de conclure à la présence ou à l'absence d'un terme tel que $\gamma' n^2$ dans la probabilité de retour sans émission lumineuse.

Si un tel terme existe, il aura pour effet que les courbes de températures expérimentales seront, en fait, la somme de deux courbes, l'une se déformant quand on change l'intensité d'excitation et correspond au terme γn et l'autre ne se déformant pas. Or, on peut calculer $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta}}$ à toutes les températures, grâce à la formule :

$$\frac{\gamma}{\sqrt{\beta}} = \frac{A - I}{\sqrt{I}}$$

où on prend simplement pour A l'intensité limite à basse température. Si le terme en n^2 n'existe pas, ce calcul aura un sens et on devra trouver la même valeur de $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta}}$ quelle que soit l'intensité d'excitation avec laquelle la courbe de température a été mesurée.

Si on applique ce critérium aux données de la figure 12, on trouve pour la courbe de faible intensité à la température de 20° :

$$\frac{\gamma}{\sqrt{\beta}} = \frac{81}{\sqrt{19}} = 18$$

et pour l'intensité 300 fois plus forte :

$$\frac{\gamma}{\sqrt{\beta}} = \frac{18 \times 300}{\sqrt{82 \times 300}} = 35$$

la divergence entre les valeurs est grande, la courbe prise à forte intensité n'est pas aussi plate que l'indiquerait le calcul théorique simple que nous avons fait, et il semblerait qu'il existe un terme $\gamma' n^2$. Cependant, ceci n'est pas sûr parce que le calcul que nous avons fait est un peu simpliste. Nous avons simplement considéré le nombre total d'électrons excités, ce qui revient à admettre que l'émission a lieu dans un certain volume de cristal, la concentration d'électrons excités étant uniforme dans tout ce volume. En réalité, il n'en est pas ainsi, l'absorption de la lumière d'excitation est, bien entendu, exponentielle et l'émission lumineuse totale est la somme de l'émission de plusieurs couches d'autant moins excitées qu'elles sont plus profondes. En raison de la présence simultanée de termes en n et n^2 dans les probabilités de transition des électrons, l'effet global ne sera pas le même que celui d'une couche ayant une excitation uniforme en profondeur. En particulier, l'existence des couches profondes, peu exci-

tées, où, par conséquent, les chocs multiples l'emporteront, peut empêcher l'effet d'une augmentation de l'intensité d'excitation d'être aussi fort que l'indiquait le calcul simple.

Le calcul permet de vérifier facilement ce point de vue. Soit K le coefficient d'absorption de la lumière d'excitation et A_0 l'intensité incidente par unité de surface. Si A est l'intensité à une profondeur x dans le cristal, on a pour l'intensité absorbée dans une couche $x + dx$:

$$dA = -KA\,dx \qquad A = A_0 e^{-Kx}.$$

Si nous rappelons dn le nombre d'électrons excités qui se trouvent dans la couche d'épaisseur dx, les transitions par chocs multiples seront proportionnelles à la concentration $\frac{dn}{dx}$ et les transitions avec émission à $\left|\frac{dn}{dx}\right|^2$.

Nous pouvons écrire comme plus haut l'équation :

$$dA = \gamma \left|\frac{dn}{dx}\right| dx + \beta \left|\frac{dn}{dx}\right|^2 dx$$

ou, en tenant compte du fait que $\frac{dA}{dx}$, $\frac{dn}{dx}$ et $\frac{dI}{dx}$ doivent être négatifs :

$$-\frac{dA}{dx} = -\gamma \frac{dn}{dx} + \beta\left(\frac{dn}{dx}\right)^2 \qquad \text{avec :} \qquad -\frac{dI}{dx} = \beta\left(\frac{dn}{dx}\right)^2$$

$$\frac{dA}{dx} = \gamma \frac{dn}{dx} + \frac{dI}{dx}$$

$$-\frac{\gamma^2}{\beta}\frac{dI}{dx} = \left(\frac{dA}{dx} - \frac{dI}{dx}\right)^2.$$

Cette équation du second degré donne :

$$\frac{dI}{dx} = \frac{dA}{dx} - \frac{2\frac{dA}{dx}}{1 + \sqrt{1 - \frac{4\beta}{\gamma^2}\frac{dA}{dx}}}$$

$$dI = dA - \frac{2dA}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\beta}{\gamma^2} KA}}$$

d'où on peut tirer par une intégration facile, l'intensité totale de la luminescence :

$$I_0 = A_0 - 2\left(\frac{2A_0}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\beta K A_0}{\gamma^2}}} - \frac{\gamma^2}{2\beta K} L \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4\beta K}{\gamma^2} A_0}}{2}\right)$$

d'où finalement :

$$I_0 = A_0 - \frac{2A_0}{1+\sqrt{1+\frac{4\beta K}{\gamma^2}A_0}} - 2\left(\frac{A_0}{1+\sqrt{1+\frac{4\beta K}{\gamma^2}A_0}} - \frac{\gamma^2}{2\beta K} L \frac{1+\sqrt{1+\frac{4\beta K}{\gamma^2}A_0}}{2}\right) \quad (19)$$

Cette formule diffère de la formule (18) par l'adjonction du terme entre parenthèses et le remplacement de $\frac{\gamma^2}{\beta}$ par $\frac{\gamma^2}{\beta K}$. La répartition non uniforme de l'énergie d'excitation a donc pour effet de renforcer les pertes et de diminuer le rendement quantique. En particulier pour des grandes valeurs $\frac{\beta K}{\gamma^2}A$, le terme en logarithme devient négligeable et les pertes sont doubles de celles que l'on calcule dans le cas d'une répartition uniforme.

Ce calcul ne s'applique que si l'épaisseur de la couche émettrice est plus grande que le parcours des électrons dans la bande de conductivité, ce qui est généralement le cas même pour les forts coefficients de l'absorption principale.

Si on calcule maintenant la valeur de $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}}$ grâce à cette formule à 20°, avec les données de la figure 12, on trouve :

$$\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}} = 12 \qquad \text{excitation faible}$$

$$\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}} = 17 \qquad \text{excitation forte.}$$

La divergence est beaucoup moins forte, mais existe tout de même.

Il faut cependant remarquer qu'une erreur de 2 o/o sur l'intensité forte à 20° suffit à amener les deux valeurs en coïncidence. On peut donc affirmer que, s'il existe des retours sans émission dont la probabilité soit proportionnelle à n^2, ceux-ci n'affectent à 20° le rendement que de quelques o/o. Vu la précision des expériences et les causes multiples d'erreurs, telles, en particulier, que la fatigue et le noircissement rapide de la substance aux fortes intensités, on peut affirmer que les transitions sans émission que nous avons étudiées sont de nature « monomoléculaire ».

Si on admet ce point de vue, la confrontation avec la théorie de Moeglich et Rompe devient difficile ; en effet, dans la démonstration statistique de leur formule, ils posent essentiellement que la probabilité d'un retour sans émission par chocs multiples de ε_i en ε_s sera proportionnelle à $n_i(\varepsilon_s - n_s)$, ce qui est en contradiction avec les

résultats expérimentaux. Il faut, cependant, considérer que la démonstration en question ne s'applique qu'aux chocs multiples du cristal idéal et la contradiction trouvée semble confirmer qu'ils ne jouent qu'un rôle insignifiant à la température ordinaire, c'est donc aux chocs multiples résultant de l'existence de défauts du cristal qu'il faut attribuer le caractère « monomoléculaire » et ceci se conçoit assez bien, puisque la probabilité d'un retour sans émission dépendrait essentiellement du nombre de ces défauts qui est indépendant de l'excitation du phosphore.

Ce point de vue sera discuté dans la conclusion.

Vérification numérique. — Pour essayer de vérifier la loi en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$, on peut calculer $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}}$ à partir de I et de A pris égal à l'intensité limite. Il faut naturellement prendre la formule complète qui tient compte

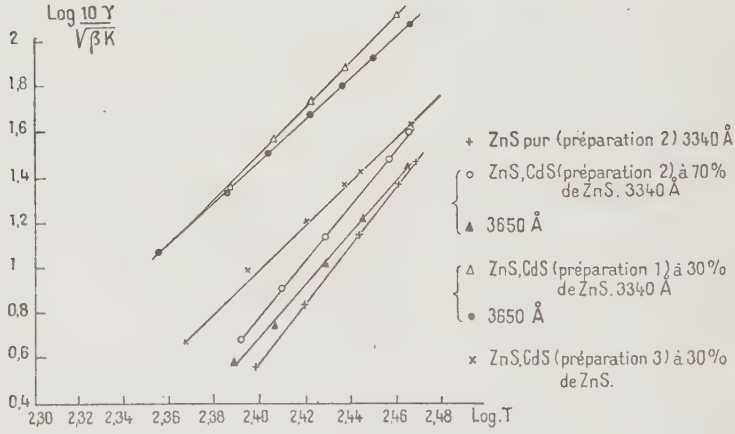


Fig. 15.

Variation de log de $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}}$ en fonction de log T.

de l'absorption, ce qui donne lieu à des calculs assez longs. Encore faut-il remarquer que, dès que A — I devient petit, la moindre erreur sur I et sur A rend le calcul très imprécis.

La figure 15 montre quelques courbes représentatives de log $10\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}}$ en fonction de log T. Les cas choisis sont ceux pour lesquels les données expérimentales sont les meilleures.

On voit qu'on peut assez bien représenter la variation de γ entre $-40°$ et $+20°$ par une loi telle que $\gamma = B(T)^{\alpha}$.

Les conclusions qualitatives que nous avons tirées des courbes expérimentales en I et en T, se retrouvent assez bien dans cette nouvelle représentation :

a) l'exposant est légèrement plus grand quand la longueur d'onde d'excitation est plus courte ;

b) les fortes teneurs en cadmium, augmentent fortement B mais diminuent *a*.

L'augmentation de B est en accord avec l'explication donnée plus haut de l'influence du cadmium. On peut essayer d'interpréter la diminution de *a*. En effet, si nous considérons schématiquement qu'une transition par choc multiple a lieu de C en B, nous savons que l'électron diffuse rapidement vers le bas de C. On peut donc admettre que le saut d'énergie moyen ΔE fait par électron, dépendra à la fois, 1° de la longueur d'onde d'excitation, 2° de l'intervalle minimum de B à C qui diminue quand la teneur en cadmium augmente.

L'exposant *a* se comporte bien comme devrait le faire l'exposant théorique $\frac{\Delta E}{h\nu}$, malheureusement, si on prend $\Delta E = 3$ volts et $\nu = 10^{13}$, on trouve que $\frac{\Delta E}{h\nu}$ devrait être de l'ordre de 50 à 60 au lieu que *a* est compris entre 13 et 9.

Il y a là une nouvelle difficulté pour la théorie de Moeglich et Rompe.

Excitation en dehors de l'absorption principale. — L'intervention du coefficient d'absorption dans les formules donnant l'intensité montre qu'à température égale, on doit s'attendre à un rendement quantique beaucoup plus mauvais quand l'excitation a lieu en dehors de l'absorption principale, c'est-à-dire quand K est petit. Ceci est en contradiction avec l'observation généralement faite de la bonne excitabilité du sulfure de zinc par la raie 3 650 ; toutefois, il faut noter que ceci se rapporte à des sulfures contenant un activateur étranger, le cuivre par exemple, qui renforce nettement l'absorption. Ce n'était nullement le cas des substances que nous avons étudiées, et le rendement quantique de ces phosphores était mauvais quand on excitait en dehors de l'absorption principale. En effet, pour un phosphore à 70 o/o de Cd, il fallait réduire l'intensité de la raie bleue dans un rapport de 10 à 1, pour obtenir une luminescence d'intensité comparable à celle excitée par les dernières raies ultra-violettes ; pour un phosphore à 50 o/o de Cd, la réduction n'était que de 3 à 1 et pour celui à 30 o/o de Cd, il n'était plus nécessaire de réduire l'intensité ; dans ce cas, le rendement quantique à la température de 20° était certainement inférieur à 5 o/o. Ceci est sûrement en rapport avec un coefficient d'absorption de moins en moins grand au fur et à mesure que la longueur d'onde d'excitation s'éloigne de la limite principale d'absorption.

En principe, une telle diminution, du moins dans certaines limites, ne devrait pas s'accompagner d'une baisse de la luminescence dans le cas d'une couche épaisse de phosphore, mais on voit que l'existence d'un processus de retour sans émission « monomoléculaire » explique parfaitement ce résultat par l'augmentation des pertes quand la concentration d'électrons excités diminue.

Il faut noter, aussi, que tous les sulfures à activateurs propres n'ont pas un mauvais rendement quand on les excite en dehors de l'absorption principale. Une faible probabilité de transition sans émission ou un coefficient d'absorption pas trop faible dans la queue d'absorption suffisent à assurer une bonne excitabilité. C'était, par exemple, le cas des sulfures de la préparation (3).

On pourrait tenter d'expliquer de la même manière la diminution de l'intensité luminescente quand la température décroît. En effet, le fait que les électrons viennent occuper les termes métastables p n'explique rien ; en régime permanent, un équilibre devrait s'établir : tout électron excité finissant par retomber avec émission d'un photon quand les transitions sans émission ne se produisent plus.

Mais, dans une couche déterminée, le nombre de termes p occupés et de termes a libres augmentera quand la température décroîtra. L'absorption diminuera, qu'elle se fasse dans l'activateur (processus a — C) ou par une transition (B — p).

En fait, l'expérience montre [1] que, au fur et à mesure que la température décroît, la courbe d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'ondes. Le coefficient d'absorption d'une longueur d'onde déterminée diminue rapidement quand la température décroît, les chocs multiples diminuent également, mais il suffirait que la quantité $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}}$ augmente pour que, finalement, les retours sans émission l'emportent de plus en plus sur la luminescence.

En réalité, le problème est plus complexe ; aux basses températures, le nombre d'électrons emmagasinés dans les termes de phosphorescence devient grand et, par conséquent, le nombre d'activateurs libres le devient aussi. Soit N ce nombre, l'intensité de la luminescence sera $\beta N.n$ et le terme N tendant vers une limite fixe, il n'est plus question de caractère bimoléculaire de la luminescence et l'explication donnée plus haut n'a plus de valeur. D'ailleurs nous avons vérifié expérimentalement que cette diminution de l'intensité aux basses températures est indépendante de l'intensité d'excitation, $\frac{I}{A}$ ne peut donc plus être représentée par une formule telle que (19). On pourrait essayer de faire un calcul complet, qui tiendrait compte du nombre d'électrons emmagasinés dans les termes p et du passage thermique

(1) Kroeger. *Loc. cit.*

de p en C qui gouverne tout le phénomène, ainsi que du nombre d'activateurs libres. Mais on se heurte à une grande difficulté due à ce que nos connaissances sur les transitions sans émission sont encore trop schématiques. Le fait expérimental que la probabilité de ces transitions soit proportionnelle à γn ne permet pas de tenir compte du nombre de possibilités offertes à un électron comme état final. Ce terme en γn suffit à bien expliquer l'effet Riehl dans le cas de l'excitation dans l'absorption principale, c'est-à-dire quand on peut écrire les équations (16) ou (17); mais on ne sait par quoi le remplacer dans le problème à traiter d'un grand nombre d'électrons sur les niveaux métastables et d'un grand nombre de places libres sur les niveaux inférieurs.

On peut faire enfin la remarque intéressante suivante dans le cas de la figure 10 ; on voit nettement que la décroissance est plus rapide dans le cas de la raie 4 360 que de la raie 4 050. Cela s'explique très bien, si on admet que l'excitation d'un électron a lieu par une transition (B — p) figure 4. Le niveau métastable atteint sera situé d'autant plus au-dessous de C que la longueur d'onde d'excitation sera plus grande (ceci suppose évidemment que l'intervalle énergétique p — C n'est pas le même pour tous les niveaux). L'énergie supplémentaire à fournir pour amener l'électron du niveau métastable à la bande C sera beaucoup plus grande dans le cas de l'excitation par 4 360 que dans l'autre cas, d'où une diminution plus rapide de ce phénomène quand la température décroît. Au contraire, cette différence de comportement ne s'expliquerait pas en admettant que l'absorption a lieu par le processus (a — C) à moins de faire déjà intervenir l'agitation thermique dans ce processus. Cette influence de la longueur d'onde n'est pas générale, mais les courbes de la figure 10 sont parmi les mieux déterminées, et, d'autre part, l'excitation (a — C) existe toujours et peut jouer le rôle principal.

Ainsi, dans le cas de la préparation 3 (fig. 11), où la concentration d'activateur est plus grande, il semble que la luminescence cesse de décroître à partir d'une certaine température. Ceci semble confirmer les vues de Riehl et Schoen quant à l'existence des deux types d'excitation (B — p) et (a — C) dont, seul, le dernier est prévu par le modèle classique. Mais il ne s'agit là que d'une indication.

CONCLUSION

Au point de vue purement théorique, le grand intérêt de la théorie des chocs multiples réside dans le fait qu'elle représente un mécanisme plausible de transitions sans émission qui rentre dans le cadre général de la théorie des interactions entre les électrons et le réseau cristal-

lin. Nous avons vu, en effet, que, en tenant compte des termes d'ordre élevés dans le développement en série du potentiel de perturbations, on montre qu'il peut exister des transitions électroniques avec émission simultanée d'un grand nombre de quanta de vibrations du réseau cristallin.

La théorie conduit à des prévisions qualitatives quant à l'influence du mode de préparation, de la teneur en cadmium et de la longueur d'onde d'excitation qui sont en accord avec l'expérience.

D'un autre côté, une étude approfondie de l'effet Richl montre qu'il faut attribuer aux transitions sans émission un caractère monomoléculaire au lieu du caractère bimoléculaire attribué aux chocs multiples dans l'étude statistique, et il semblerait que ce soit là une objection très grave.

On peut toutefois faire la remarque suivante. La théorie telle qu'elle a été développée s'applique au cristal idéal. Mais on a déjà fait la remarque que l'existence de défauts dans le cristal, en augmentant, en certains points, l'anharmonicité du potentiel, augmenterait la probabilité des chocs multiples et que ce sont ces chocs multiples, provoqués par les défauts du cristal, qui jouent un rôle prépondérant à la température ordinaire.

De telles transitions sans émission rentreront bien dans le concept de choc multiple, mais on ne peut pas leur appliquer les résultats statistiques puisque le nombre des défauts, qui est indépendant de l'intensité d'excitation, jouera ici un rôle déterminant. Il se pourrait donc bien qu'il n'y ait pas contradiction absolue, mais plutôt développement insuffisant de la théorie relative aux cristaux réels.

La deuxième difficulté à laquelle se heurte la théorie est que, pour la plupart des corps, on peut écrire entre + 20° et — 50° qu'on a :

$$\gamma = B(T)^{a} \qquad 9 < a < 13$$

tout au moins comme formule d'interpolation.

Or, la loi en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$ devrait donner $\frac{\Delta E}{h\nu} = 50$ et ne peut s'appliquer en toute rigueur que si on a :

$$\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \sim \frac{kT}{h\nu} > 1.$$

Il est plus difficile de voir comment la contradiction pourrait être résolue, mais il n'est pas sûr qu'il soit nécessaire de rejeter complètement la théorie. En effet, les autres types de théorie de transitions

sans émission (1) font, en général, intervenir des lois en $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ qui sont encore bien plus éloignées de nos résultats expérimentaux.

Du point de vue expérimental, il serait intéressant de voir s'il apparaît à haute température des transitions sans émission de caractère bimoléculaire qui correspondraient aux chocs multiples du cristal idéal, tel que les prévoit la théorie de Moeglich et Rompe.

Je remercie MM. Schoen et Maurice Curie pour les directives et les conseils qu'ils m'ont donnés au sujet de ce travail.

Toute l'étude expérimentale a été faite en collaboration avec mon ami Henri Piatier, que je tiens à remercier particulièrement.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à M. Leprince-Ringuet. C'est à son enseignement que je dois d'avoir pu débuter dans la recherche physique, et il n'a cessé de m'aider par ses encouragements et ses conseils.

(1) Mott et Gurney. *Trans. of Far. Society*, **35** (1939), 94.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Production des mésons cosmiques par interaction des nucléons rapides.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 10 juin 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,

Le Vice-Président de l'Université :

J. CABANNES.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 772, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 842. — 3-1948.